

84012

**POLİ(2-AKRİLAMİDO 2-METİL PROPAN SÜLFONİK ASİT)'İN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Haşim YILMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**ŞUBAT 1999
ANKARA**

Haşim YILMAZ tarafından hazırlanan POLİ(2-AKRİLAMİDO 2-METİL PROPAN SÜLFONİK ASİT)'İN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

H.İ. Ünal

Doç. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Tez Yöneticisi

84012

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Melike KABASAKALOĞLU *M. Kabasakaloğlu*

Üye : Prof. Dr. Muzaffer TALU *M. Talu*

Üye : Doç. Dr. H. İbrahim ÜNAL *H.İ. Ünal*

Üye : _____

Üye : _____

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

B. Atasoy

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	vii
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	3
2.1.1. Molekül Ağırlığına Göre.....	4
2.1.2. Doğada bulunup bulunmamasına göre.....	5
2.1.3. Yapılarına göre.....	5
2.1.4. Zincir yapısına göre.....	6
2.1.5. Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre	8
2.1.6. Sentezlenme reaksiyonlarına göre	9
2.1.7. Isıya gösterdiği davranışa göre.....	10
2.2. Polimerleşme tepkimeleri.....	12
2.2.1. Basamaklı (kondensasyon) polimerleşmesi.....	12
2.2.2. Zincir (katılma) polimerleşmesi.....	13
3. POLİMER KARAKTERİZASYONU.....	20
3.1. Polimerlerde Yapı Tayini.....	21
3.2. Polimerlerin Molekül ağırlığı Dağılımı.....	22
3.2.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı.....	23
3.2.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı.....	23
3.2.3. Viskozimetrik Ortalama Molekül Ağırlığı.....	24
3.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini.....	25
3.3.1. Son Grup Analizi.....	25
3.3.2. Donma Noktası Alçalması (Kriyoskopi).....	27
3.3.3. Kaynama Noktası Yükselmesi (Ebüliyoskopi).....	28

3.3.4.	Viskozimetrik Yöntem.....	29
3.3.5.	Statik Işık Saçılması Yöntemi.....	31
3.3.6.	Dinamik Işık Saçılımı.....	33
3.4.	Polimerlerin Reolojik Özellikleri.....	34
4.	ELEKTROREOLOJİK AKIŞKANLAR.....	37
4.1.	Elektroreoloji Teorileri.....	39
4.2.	Elektroreolojik Akışkanlarda Yapı Oluşumu.....	40
4.3.	Elektroreoloji Olayını Etkileyen Faktörler.....	41
4.3.1.	Elektrik Alan.....	41
4.3.2.	Kayma Hızı.....	41
4.3.3.	Sıcaklık.....	42
4.3.4.	Derişim.....	42
4.3.5.	Promoter.....	43
4.4.	ER Akışkanların Kullanım Alanları.....	44
5.	MATERYAL VE DENEYSEL KESİM.....	46
5.1.	Deneyde Kullanılan Aletler.....	46
5.2.	Deneyde Kullanılan Maddeler.....	46
5.3.	DeneySEL Yöntem.....	47
5.3.1.	Poli(AMPS) Sentezi.....	47
5.3.2.	PAMPS'nin Li Tuzuna Dönüştürülmesi.....	47
5.3.3.	Polimer Karakterizasyonu.....	48
5.3.4.	PAMPS-Li Tanecik Büyüklüğünün Ölçülmesi	49
5.3.5.	Süspansiyon Hazırlanması.....	49
5.3.6.	Süspansiyonların Kolloidal Kararlılığının Belirlenmesi.....	49
5.3.7.	ER Ölçümler.....	50
6.	DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	51
6.1.	PAMPS'nin Sentez.....	51
6.2.	PAMPS-Li Tuzu.....	53
6.3.	PAMPS'nin Karakterizasyonu.....	54

6.3.1.	PAMPS'nin Element Analizi.....	54
6.3.2.	FTIR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	54
6.3.3.	PAMPS'nin ¹³ C ve ¹ H NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.	56
6.3.4.	PAMPS'nin Son Grup Analizi ile Molekül Ağırlığı Tayini.....	59
6.3.5.	PAMPS'nin İntrinsik Viskozite Yardımıyla..... Molekül Ağırlığı Tayini	60
6.4.	PAMPS-Li'nin karakterizasyonu.....	62
6.4.1.	PAMPS-Li tuzunun element analizi.....	62
6.4.2.	PAMPS-Li tuzunun FTIR spektrumu.....	62
6.4.3.	PAMPS-Li'nin dinamik ışık saçılımı yöntemi ile partikül..... büyüklüğü Tayini	64
6.4.4.	Süspansiyonların Kolloidal kararlılıkları.....	66
6.5.	Elektroreolojik (ER) Çalışmalar.....	67
6.5.1.	Paralel Plaka Levhalar ile yapılan Çalışmalar.....	68
6.5.2.	Dönmeli viskozimetre ile ölçümler.....	73
7.	SONUÇLAR.....	99
	KAYNAKLAR.....	100
	ÖZGEÇMİŞ.....	105

**POLİ(2-AKRİLAMİDO-2-METİL-1-PROPAN-SÜLFONİK ASİT)'İN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Haşim YILMAZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞUBAT 1999

ÖZET

Günümüzde elektoreolojik (ER) akışkanlar olarak bilinen materyal türlerine oldukça fazla bilimsel ve endüstriyel ilgi vardır. Bu akışkanlar bir elektrik alan uygulandığında katı hale geçebilme, elektrik alan uzaklaştırıldığında ise çok kısa bir sürede ve tekrarlanabilir olarak sıvı hale geçebilme gibi oldukça önemli davranışlar sergilerler. Bu çalışmada poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan-sülfonik asit), (PAMPS), potasyum persülfat, ($K_2S_2O_8$), radikalik başlatıcı kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen polimer, Element analizi, FTIR spektroskopisi, 1H ve ^{13}C NMR spektroskopileri, son grup analizi ve viskozite ölçümleri ile karakterize edildi. Son grup analizi ve viskozimetrik ölçümler ile PAMPS'nin molekül ağırlığı sırasıyla 36 000 g/mol ve 35 000 g/mol olarak bulundu. PAMPS hidroliz edilerek lityum tuzu, (PAMPS-Li), hazırlandı. Bu tuzun dinamik ışık saçılımı, (DLS), ile tanecik büyüklüğü 40 μm olarak bulundu. Bu tuzun silikon, mineral yağ, di oktil ftalat, (DOP), ve tri oktil tri mellilat, (TOTM), yağları içerisinde çeşitli derişimlerde süspansiyonları hazırlandı. Bu süspansiyonların elektoreolojik, (ER), özellikleri çeşitli kayma

hızı, (γ), kayma gerilimi, (τ), ve elektrik alan, (E), kuvvetlerinde incelendi. PAMPS-Li'nin silikon yağı içerisindeki %33 (m/m)'lük süspansiyonunun maksimum ER aktivite gösterdiği gözlemlendi. Aşırı kayma geriliminin parçacık dağılımı ve elektrik alan kuvveti artışı ile arttığı bulundu. PAMPS-Li'nin silikon yağı içerisinde hazırlanan çeşitli dağılımlardaki süspansiyonlarının ER aktivitesinin düşük kayma hızlarında sıcaklık artışı ile azaldığı, yüksek kayma hızlarında ise değişmediği ve kayma incilmesi türünden bir visko-elastik davranış gösterdiği gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu : 405
Anahtar Kelimeler : Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan-sülfonik asit), Elektoreolojik süspansiyonlar, Elektoreolojik akışkanlar.
Sayfa Adedi : 105
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

**SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND
ELECTRORHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLY(2-
ACRYLAMIDO-2-METHYL-1-PROPANE SULFONIC ACID)**

(M. Sc. Thesis)

Haşim YILMAZ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

FEBRUARY 1999

ABSTRACT

Considerable scientific and industrial interest is currently being focused on a class of materials known as electrorheological (ER) fluids. These fluids display remarkable behavior, being able to convert rapidly and repeatedly from a fluid to a solid when an electric field is applied or removed. In this study, poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid), (PAMPS), was synthesised using potassium persulfate, ($K_2S_2O_8$), radicalic initiator. Polymer synthesis was characterized by elemental analysis, FTIR, 1H and ^{13}C NMR spectroscopy, end group analysis and viscosity measurements. Molecular mass of PAMPS was determined as 36 000 g/mol and 35 000 g/mol from end group analysis and viscometric measurement respectively. Lithium salt of PAMPS, (PAMPS-Li), was prepared by hydrolysis. Particle size of PAMPS-Li was determined by dynamic light scattering, (DLS), as 40 μm . Suspensions of PAMPS-Li salt at various concentrations were prepared in silicone oil, mineral oil, dioctylphthalate, (DOP), tri octyltrimellitate, (TOTM), insulating oils. Electrorheological , (ER), properties of these suspensions

were investigated at various shear rate, ($\dot{\gamma}$), shear stress, (τ) and electric field strengths, (E). Maximum ER activity was observed with the 33% (m/m) suspension of PAMPS-Li in the silicone oil. Excess shear stress was found to increase with increasing particle concentration and electric field strength. Between the suspensions prepared at various concentrations in silicone oil. ER activity was found to decrease with increasing temperature at low shear rates. Those suspensions were shown a shear-thinning visco-elastic behaviour.

Science code : 405
Key Words : Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid), Electrorheological suspensions, Electrorheological fluids.
Number of Pages : 105
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, destek ve ilgisini esirgemeyen, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Doç. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a, sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca benden yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Yılmaz YILDIRIR ve Dr. Bekir SARI'ya teşekkür ederim.

Laboratuardaki çalışmalarına yardımcı olan Arş. Gör. Mustafa YAVUZ'a, FTIR çekimlerindeki katkılarından dolayı Uzman Şükrü KALAYCI'ya, yardımlarından dolayı Uzman Sinan ÖREN'e ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşım Atila ÖRÜK'e teşekkür ederim.

Haşim YILMAZ

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1.	PAMPS'nin elementel analiz sonuçları..... 54
Çizelge 6.2.	PAMPS-Li'nin elementel analiz sonuçları.....54
Çizelge 6.3.	PAMPS-Li süspansiyonlarının kolloidal.....66 kararlılık sonuçları
Çizelge 6.4	PAMPS-Li viskozitesinin sıcaklık ile değişimi.....94 Silikon yağı.
Çizelge 6.5.	PAMPS-Li viskozitesinin sıcaklık ile değişimi.....95 Mineral yağı.
Çizelge 6.6.	PAMPS-Li viskozitesinin sıcaklık ile değişimi.....95 DOP.
Çizelge 6.7.	PAMPS-Li viskozitesinin sıcaklık ile değişimi.....96 TOTM.
Çizelge 6.8.	PAMPS-Li tuzunun gliserin promoteri ile98 viskozitesinin değişimi
Çizelge 6.9.	PAMPS-Li tuzunun etanol promoteri ile98 viskozitesinin değişimi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1.	Ağ Yapılı polimerin şematik gösterilişi.....9
Şekil 3.1.	Dinamik ışık saçılımı ile tanecik büyüklüğü.....33
	analizinin şematik gösterilişi
Şekil 3.2.	Işık saçılmasının tanecik boyutu ile34
	değişiminin şematik gösterilişi
Şekil 3.3.	Polimerler için akışkanın genelleştirilmiş durumu.....38
Şekil 6.1.	AMPS ve PAMPS'nin FTIR spektrumu.....56
Şekil 6.2.	PAMPS-Linin FTIR spektrumu.....57
Şekil 6.3.	AMPS ve PAMPS'nin ¹ H NMR spektrumları.....59
Şekil 6.4.	AMPS ve PAMPS'nin ¹³ C NMR spektrumları.....60
Şekil 6.5.	İntrinsik viskozite-derişim grafiği.....63
Şekil 6.6.	PAMPS-Li tuzunun partikül büyüklüğü64
	dağılımı diyagramı
Şekil 6.7.	ER sıvıların akış davranışları üzerine elektrik.....67
	alan etkisini incelemek için kullanılan düzenek
Şekil 6.8.	PAMPS-Li'nin akış süresinin elektrik alan ile69
	değişimi. Silikon yağı.
Şekil 6.9.	PAMPS-Li'nin akış süresinin elektrik alan ile.....70
	değişimi. DOP.
Şekil 6.10.	PAMPS-Li'nin akış süresinin elektrik alan ile.....71
	değişimi. Mineral yağı.
Şekil 6.11.	PAMPS-Li'nin akış süresinin elektrik alan ile.....72
	değişimi. TOTM.
Şekil 6.12.	PAMPS-Li'nin çeşitli kayma hızlarındaki75
	viskozitesinin derişim ile değişimi. Silikon yağı.
Şekil 6.13.	PAMPS-Li'nin çeşitli kayma hızlarındaki76
	viskozitesinin derişim ile değişimi. Mineral yağı.
Şekil 6.14.	PAMPS-Li'nin çeşitli kayma hızlarındaki77
	viskozitesinin derişim ile değişimi. DOP.

Şekil 6.15.	PAMPS-Li'nin çeşitli kayma hızlarındaki78 viskozitesinin derişim ile değişimi . TOTM
Şekil 6.16.	PAMPS-Li tuzunun çeşitli kayma hızlarındaki.....81 viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. Silikon yağı.
Şekil 6.17.	PAMPS-Li tuzunun çeşitli kayma hızlarındaki.....82 viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. Mineral yağı.
Şekil 6.18.	PAMPS-Li tuzunun çeşitli kayma hızlarındaki.....83 viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. DOP.
Şekil 6.19.	PAMPS-Li tuzunun çeşitli kayma hızlarındaki.....84 viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. TOTM.
Şekil 6.20.	PAMPS-Li'nin aşırı kayma geriliminin elektrik.....86 alan kuvveti ile değişimi
Şekil 6.21.	PAMPS-Li'nin aşırı kayma geriliminin derişim.....87 ile değişimi
Şekil 6.22.	PAMPS-Li'nin kayma hızının viskozite ile değişimi.....90 Silikon yağı.
Şekil 6.23.	PAMPS-Li'nin kayma hızının viskozite ile değişimi..... 91 Mineral yağı.
Şekil 6.24.	PAMPS-Li'nin kayma hızının viskozite ile değişimi.....92 DOP.
Şekil 6.25.	PAMPS-Li'nin kayma hızının viskozite ile değişimi.....93 TOTM.

1. GİRİŞ

Günlük yaşamda kullandığımız eşyaların büyük bir kısmı plastik yada plastik katkı maddelerden imal edilmiştir. Poliüretan kauçuk yataktan polivinilklorür, (PVC), yer karolarına, polistiren diş fırçalarına, gömlek ve elbiseye kadar verilebilecek ve sayısını alabildiğimizce arttırabileceğimiz bu örnekleri arttırmak mümkündür. Polimerik maddelerin doğal ürünlerin yerine kullanılabilmesinin nedeni değişik fiziksel yapı ve özellik gösterebilmelerindendir[1].

Polimerler büyük moleküllü birimlerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere kimyasal bağ yaparak bir araya gelen küçük moleküllü maddelere monomer denir. Monomer birimlerinin bir araya gelerek polimeri oluşturma reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerin yapı birimleri kütlece ya monomere eşit veya yaklaşık eşittir. Makromolekül olarak da adlandırılan polimer molekülünde monomer birimlerinden yüzlerce, binlerce bazen daha fazlası birbirine bağlanabilmektedir. Ancak, genellikle laboratuvar ortamında hazırlanan polimerlerin büyük bir kısmının molekül ağırlığı 5 000 g/mol– 250 000 g/mol arasında bulunur[1].

Polimerlerin mekanik davranışları, kullanım alanlarının belirlenebilmesi ve işleme sırasında ortaya çıkabilecek zorlukları yenebilmek açısından önemlidir. Polimerik bir maddenin dıştan gelen etkilere karşı göstereceği mekanik davranış tersinir veya tersinmez deformasyonları kapsar. Mekanik davranışların tümünü kapsayan bilim dalına “Reoloji” denir. Reoloji, fiziğin deforme olabilen maddeleri inceleyen bilim dalıdır. Deformasyon ise malzemenin bilinen bir gerilim altında akması, akışkan davranış sergilemesi veya boyut değiştirmesidir. Maddenin akmaya karşı gösterdiği ve sürtünme etkisi ile ortaya çıkan direncine “viskozite” denir. Bir katının deformasyonu boyutlarında meydana gelen değişme ile ifade edilirken, sıvının

deformasyonu ise akma ile ifade edilebilir. Bu durumda önemli olan deformasyonun nasıl olduğu ve sonucunda ne tür değişmelerin olduğu.

Elektroreoloji olayı Winslow tarafından 1947'de ilk defa tespit edildikten sonra, bu konudaki çalışmalarda hız kazanmıştır. Elektroreolojik sıvılar üzerine yapılan çalışmaların sayısı 1980'lerde oldukça artmıştır. Bu çalışmaların pek çoğu elektroreolojik davranış üzerine sıvı yapısının etkisini inceleme üzerine olmuştur. Bilinen klasik ER sıvıların kararsızlığını yenmek için son zamanlarda çeşitli polimerler ile ER akışkanlar hazırlanmaktadır. Bu şekilde hazırlanan süspansiyonların koloidal kararlılığının daha fazla olduğu literatürde yapılan çalışmalarda belirtilmektedir.

Bu çalışmada poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan-sülfonik asit), (PAMPS), potasyum persülfat, ($K_2S_2O_8$), radikalik başlatıcı kullanılarak sentezlendi. Element analizi, FTIR spektroskopisi, 1H ve ^{13}C NMR spektroskopileri, son grup analizi ve viskozite ölçümleri ile karakterize edildi. PAMPS'nin Lityum tuzu, (PAMPS-Li), hazırlandı. Bu tuzun dinamik ışık saçılımı, (DLS), ile tanecik büyüklüğü tayin edildi. Bu tuzun silikon, mineral yağ, di oktil ftalat, (DOP), tri oktil tri mellilat, (TOTM), yağları içerisinde çeşitli derişimlerde süspansiyonları hazırlandı. Bu süspansiyonların elektroreolojik, (ER), özellikleri çeşitli kayma hızı, (γ), kayma gerilimi, (τ), ve elektrik alan, (E), kuvvetlerinde incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerin tanımı ve sınıflandırılması

Polimerler uygun şartlarda küçük birimlerin bir araya gelerek oluşturmuş oldukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler, büyük molekülleri meydana getirebilecek uygun fonksiyonel gruplar taşıyan basit yapıdaki moleküllerden meydana gelmişlerdir. Bu moleküllerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanmasıyla üstün fiziksel özelliklere sahip büyük molekül ağırlıklı maddeler olan polimerler elde edilir. Polimerleri oluşturmak üzere kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanan birimlere monomer adı verilir. Kullanılan monomerin büyük moleküller oluşturabilecek fonksiyonel gruplar içermesi gerekir. Böylece polimerler birbirine kimyasal bağlarla bağlı pek çok basit molekül içerirler[1].

Polimer zincirleri değişik sayılarda monomer birimi içerirler. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine neden olan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimer molekülünde bulunan monomer sayısı en az 2, en çok sonsuz sayıda olabilir. Genellikle bu rakam 10^2 - 10^5 arasında değişmektedir.

Polimerlerin genel tanıtımının yanı sıra, polimerlerin bazı üstün yanlarını oluşturan karakteristik özelliklerini incelemek gerekir. Polimerlerin tanımını daha iyi anlayabilmek için öncelikle polimerlerde sınıflandırma yapmak ve grupları ayrı ayrı incelemek gerekir.[1]

2.1.1. Molekül ağırlığına göre

Polimerler çok parçalı birimlerden meydana geldikleri için, molekül ağırlıkları kendilerini meydana getiren birimlerin büyüklüğüne bağlıdır. Bu nedenle molekül ağırlıklarına göre farklı gruplara ayrılabilirler.

Oligomerler: Molekül ağırlığı 1500 den küçük olan dimer, trimer, tetramer gibi moleküllerin oluşturduğu polimerlerdir. Zincir uzunlukları 50 Å° den küçük olup destillenebilirler, kristal yada amorf halde bulunabilirler.

Polimerler: Polimerleri kendi arasında dört ayrı gruba ayırmak mümkündür.

i) *Düşük molekül ağırlıklı polimerler :* Molekül ağırlığı 1 500 - 5 000 arasında değişen polimerler bu sınıfa girer. Zincir uzunlukları 50-500 Å° arasındadır. Lineer yapıda olanları şişmeden çözünürler, çözeltilerinin viskoziteleri düşük olup destillenemezler.

ii) *Orta molekül ağırlıklı polimerler :* Molekül ağırlıkları 5000 10000 arasında değişir. Zincir uzunlukları ise 500-2500 Å° arasında olup, zincir uzunluğuna bağlı olarak doğrusal yapıda olanlar çözünürler ve şişmede gösterebilirler.

iii) *Yüksek molekül ağırlıklı polimerler :* Molekül ağırlıkları 10000 in üzerinde olan polimerlerdir. Zincir uzunlukları 2500 Å° dan daha büyük olup, destillenemezler. Bu polimerlerin doğrusal yapıda olanları şişme göstererek çözünürler.

iv) *Ağ yapılı polimerler :* Bu tür polimerler, polimer zincirlerinin birbirlerine çapraz bağlarla bağlanarak oluşturdukları dev yapılı moleküllerdir. Bu tür polimerlerin çözünmesi söz konusu değildir.

2.1.2. Doğada bulunup bulunmamasına göre

Polimerler en genel anlamda doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılır.

Doğal polimerler : Doğada bol miktarda bulunan ve yaşamın temel maddelerinden olan selüloz, proteinler, nişasta, zambk, lignin ve doğal kauçuk gibi maddeler doğal polimerlerdir. Doğal polimerik maddeler, yiyecek, giyecek ve birçok malzemenin temel taşıdır. Doğanın oluşturduğu doğal polimerler, mükemmel şekilde sıralanmışlardır. Doğal polimerlerin hepsi aynı boyda olup elde edilmeleri oldukça zordur. Ayrıca polimer zincirlerinin aynı boyda olması, sisteme mekanik olarak birçok üstünlük sağlar.

Yapay (sentetik) polimerler : Polietilen, polivinilklorür, polimetilmetakrilat, naylon gibi yaygın olarak bilinen ve günlük yaşamımızda oldukça fazla kullanılan bu maddeler, yapay polimerlerin sadece birkaçıdır. Yapay polimerler doğada bulunmazlar, ancak laboratuvarlarda ve endüstride özel şartlarda üretilirler. Yapay polimerler hemen hemen her boyda ve ebatla karışık zincirlerden meydana gelmişlerdir. Ayrıca yabancı bazı atom grupları da içerirler. Ancak son zamanlarda geliştirilmiş, çok özel ve ekonomik olmayan bazı yöntemlerle yapay polimerlerde düzenli ve eşit uzunlukta üretilebilmektedir. Sentetik polimerlerin üretiminde kullanılan temel hammadde petroldür.

2.1.3. Yapılarına göre

Polimerler, yapay ve doğal olmalarına bakılmadan, sadece kimyasal yapılarına bakılarak, organik ve inorganik polimerler olarak genel iki gruba ayrılabilir.

Organik polimerler. Yapılarında başta karbon atomu olmak üzere, hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içeren polimerler olup kendi aralarında iki kısımda incelenebilirler.

i) *Organik-yapay polimerler* : Polietilen, polistiren, polivinilklorür, polimetilmetakrilat, naylon-6, polietilentereftalat, polipropilen gibi sayılan oldukça fazla olan polimerlerdir. Bu polimerler günlük yaşantımızın bir parçası haline gelmişlerdir.

ii) *Organik-doğal polimerler* : Pamuk, yün, kauçuk, zambak gibi doğadan elde edilen polimerlerdir.

Inorganik polimerler : Ana zincir yapılarında karbon atomu içermeyen, bunun yerine periyodik cetveldeki IV-VI grup elementlerinden Si, Ge, B, P gibi atomları içeren polimerlerdir. İnorganik polimerler kendi aralarında iki kısımda incelenebilir.

i) *Inorganik-yapay polimerler* : Yapılarında karbon atomu içermeyen bu polimerlere poli sülfür ve polisiloksanlar örnek verilebilir.

ii) *Inorganik-doğal polimerler* : Bu polimerlerde doğada bulunan tekdüze yapıda ve iskelet yapılarında karbon içermeyen polimerlerdir. Grafit, poli(Sb₂O₅), poli(PdCl₂) örnek verilebilir.

2.1.4. Zincir yapısına göre

Polimerleri zincir yapısına göre farklı biçimde sınıflandırmak mümkündür. Buna göre iki kısımda incelemek en uygun olacaktır.

Homopolimer : Yapısında tek bir çeşit monomer içeren polimerlerdir. Örneğin polietilen; $-(CH_2 CH_2)_n-$

Kopolimer : Yapılarında birden fazla monomer türü içeren polimerlerdir. Kopolimeri meydana getiren monomerler [A] ve [B] ile gösterilirse, A ve B nin yan yana gelişi rast gele ise;



“rast gele (random) kopolimer” oluşur.

A ve B periyodik olarak tekrarlanan belli bir düzene uyularak sıralanma varsa;



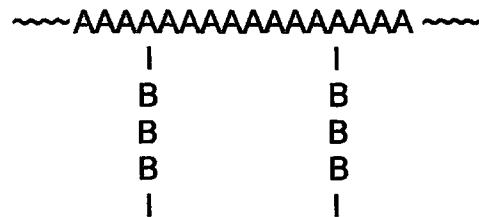
“tekrarlanan (alternating) kopolimer” meydana gelir.

Eğer $[A]_n$ homopolimeri ile $[B]_n$ homopolimerinin bir araya gelmesi ile oluşmuş bir polimer ise;



meydana gelen yeni polimere “blok kopolimer” adı verilir.

Bilinmesi gereken en önemli kopolimer türü de bir homopolimer zincirine farklı ikinci türden oluşan homopolimerin bir yan zincir olarak eklenmesi ile oluşan “aşı (graft) kopolimer” dir.



2.1.5. Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre

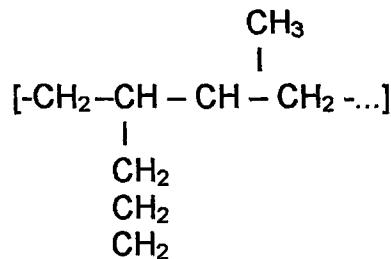
Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre polimerler üç sınıfa ayrılırlar.

Lineer (düz) : Organik yapay polimerler dikkate alınır, polimer zincirinde temel bir karbon iskeleti mevcuttur. Örneğin; Polietilen.

Ancak lineer (düz, doğrusal) bir yapıdan söz ederken, gerçekte bir ip boyunca veya bir çubuk şeklinde olmadığı bilinmelidir. Bu tanım ancak kimyasal yapıdan söz ederken kullanılabilir. Çünkü her bir karbon atomu sp^3 hibritleşmesi nedeniyle tetrahedral bir simetri göstermektedir. Bunun anlamı bir üçgenler prizması dikkate alınır, merkezde bir karbon atomu, bu karbonun bağlandığı iki karbon atomu iki köşede ve iki hidrojen diğer iki köşede olmak üzere yer alması demektir.

Lineer bir düzende karbon atomları arasındaki açı $109,5^\circ$ 'dir. Bu nedenle en basit şekli ile yapı düz bir doğru değil, karbon atomları arasındaki açıdan dolayı "zig zag" şeklindedir. Lineer kimyasal anlamda bir karbon atomunun diğer iki karbon atomu ve iki hidrojen atomu ile dört bağ yapması anlamındadır. Lineer polietilen en yaygın olarak bilinen örneklerdendir.

Dallanmış : Bir polimer ana zincirindeki bir karbon atomu başka bir polimer zincirine bağlanmış ise, bu tür polimerlere dallanmış polimerler adı verilir. Dallanmış bir polimerde bir karbon atomu en az diğer üç karbon atomu ve bir hidrojen atomu ile bağ yapmaktadır. Örneğin; dallanmış polietilen.



Çapraz bağlı : Dallanmada her dal bir zincire ait olup, eğer dallar birden fazla zincire ait iseler, zincirler arasında çapraz bağlar oluşur. Çapraz bağların çok veya az olması, dallanma miktarı veya dallanmanın hiç bulunmaması, polimerlerde mekanik özellikleri önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. Çok yoğun poli etilenin mekanik özellikler bakımından az yoğun polietilene oranla sayısız üstün yanları vardır. Bunun nedeni çoğu zaman çok yoğun polietilende mevcut düzen nedeniyle zincirlerin belli noktalarda belli düzgün yapıda bir araya gelmeleri ve kristal yapı oluşturmalarıdır.

Sert bir polimer maddenin zincirlerinde dallanma sağlanırsa daha az kırılğan ve daha tok olduğu söylenebilir. Eğer yan zincir birden fazla ana zincire aitse çapraz bağlı polimerler oluştuğu belirtilmişti. Çapraz bağ sayısının artmasıyla ise ağ yapılı polimerler oluşur. Şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilir.



Şekil 2.1. Ağ yapılı polimerin şematik gösterilişi.

2.1.6. Sentezlenme reaksiyonlarına göre

Bir diğer sınıflandırma türü de polimerlerin sentezlenme reaksiyonlarına göre yapılabilir. Polimerlerin basamaklı (kondensasyon) polimerleri ve zincir (katılma) polimerleri olarak iki genel grup altında toplanması ilk kez 1920'de Carothers tarafından yapılmıştır.[2]

Basamaklı (Kondensasyon) Polimerler : Basamaklı polimerlerde, iki veya daha fazla fonksiyonlu moleküllerin kondensasyon sonucu bağlanmasıdır. Örneğin polietilen adipat poli esteri, etilen glikol ve adipik asit monomerlerinin kondensasyonu sonucu elde edilir.

Zincir (katılma) polimerler : Zincir-katılma polimerlerinde, iyon (anyon veya katyon) veya bir elektronu bulması (serbest radikal içeren) etkin bir madde konumundaki zincirlerin doğrudan tepkimesi veya re-organizasyonu sonucu polimer oluşur. Örneğin, etilenden polietilen elde edilmesi. Bu polimerleşmede bir çift bağın açılmasıyla monomerler birbirine zincir halkaları gibi bağlanırlar.

2.1.7. Isıya gösterdiği davranışa göre

Polimerler ısıya karşı göstermiş oldukları davranışlara göre iki ayrı şekilde incelenebilir. Termoplastik ve termosetting plastik.

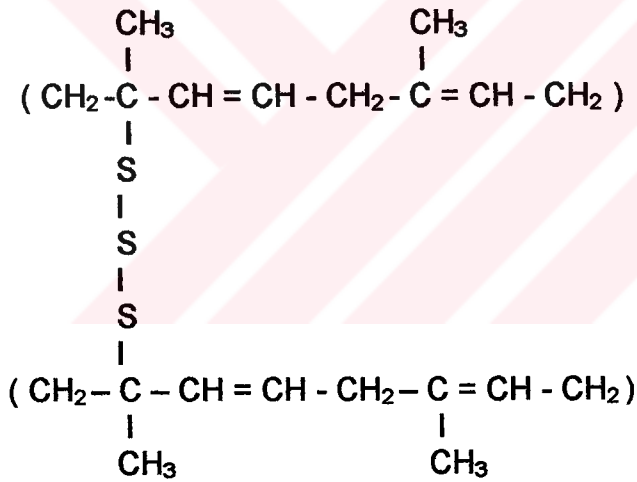
Termoplastik : Bu polimerler sıcaklık yükseltildiğinde belli bir sıcaklık değerinde sıvı hale geçebilirler. Sıvı konumda uygun bir sistemle (örneğin; bir enjeksiyonla kalıplama sisteminde) kalıplanabilen, gerektiğinde tekrar ısıtılıp, eritilerek kalıplanabilen ve bu işlemi defalarca tekrarlanabilen plastik malzemelerdir.

Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir sistemde farklı zincir molekülleri birbirine sağlam kovalent bağlarla bağlanmıştır. bu durumda zincirlerin tek olarak yer değiştirmelerine, yani akmalarına imkan yoktur. Bu polimerler uzun, bağımsız zincirler halinde bulunan, lineer veya dallanmış zincirler halinde bulunurlar.

Termoset : Bir kez şekillendirildikten sonra tekrar şekillendirilemeyen polimerlerdir. Isıtıldıklarında eriyerek sıvı hale geçmezler. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda çapraz bağların bozunmasıyla parçalanırlar. Örneğin; bakalit yüksek sıcaklıkta yumuşamaz. Ancak belli yüksek bir sıcaklıkta duman çıkararak bozunur.

Yüksek oranda çapraz bağ bulunması bir termoplastiği termosetting plastik haline çevirebilir. Çünkü bu sistemlerde zincir molekülleri birbirlerine sağlam kovalent bağlarla bağlanmıştır. Çapraz bağın az veya yüksek olmasını karakterize eden sınır değer, çapraz bağlar arasında kalan molekül zincirinin ortalama ağırlığı ile verilir. Bu molekül ağırlığı $[Mc]$ olarak gösterilir.

$[Mc] = 5000$ g/mol değerinde ise az çapraz bağlı, $[Mc] \leq 5000$ g/mol durumunda ise yüksek oranda çapraz bağlı olarak tanımlanır. Akmayı (erimeyi) tamamen önleyen çapraz bağlar değişik sistemlerde değişik moleküller şeklinde olabilir. Örneğin; doğal kauçuk (cis-poliizopren) için vulkanizasyonda (çapraz bağlanma) $[S]$ kullanılır. Kullanılan kükürt zincirleri birbirine bağlanarak $[S-S-S-...]$ köprüleri oluşturur.



Böylece $[C-S-C]$ veya $[C - S - S - S - C]$; kısaca $[C - (S)_n - C]$ şeklinde kovalent bağlı çapraz bağlar oluşur. Bu çapraz bağlar 120°C sıcaklığa kadar bozunmadan kalabilmektedir.

2.2. Polimerleşme tepkimeleri

Sentetik polimerik maddeler ilk önce Carothers'in yaptığı bir sınıflandırmaya göre kondensasyon polimerleri ve katılma polimerleri diye iki bölüme ayrılırlar.

Polimerler birbirine kovalent bağlarla bağlanmış basit, birbirinin aynı kimyasal birimlerden oluşurlar. Örneğin, Poli(vinil klorür), (PVC); polimer zinciri $[-CHCl-CH_2]$ yinelenen birimlerinden oluşmaktadır.

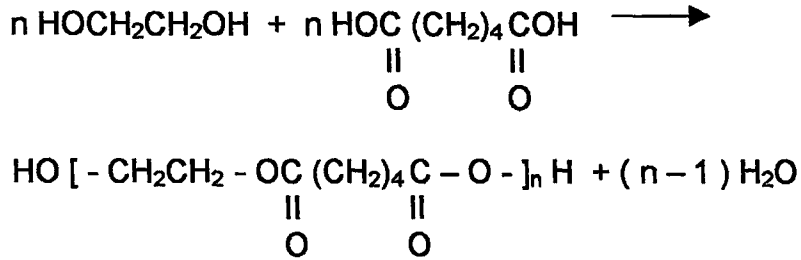
Bir polimer örneği, genel olarak , çok sayıda, birbirinden farklı kimyasal tepkimenin aynı anda oluşması sonucunda sentezlenir. Meydana gelen bu kimyasal tepkimelerin tümüne birden polimerleşme denir. Bir polimer örneği kimyasal anlamda saf değil, ancak değişik sayıda yinelenen birim içeren zincirlerin karışımıdır. Böyle bir örnekte zincir başına düşen ortalama yinelenen birim sayısına polimerleşme derecesi (D.P.) denir.

2.2.1. Basamaklı (kondensasyon) polimerleşme

Farklı sayıda yinelenen birim içeren moleküllerin fonksiyonel gruplarının birbirleriyle tepkimesi sonucu kondensasyon polimerleşmesi gerçekleşir. Bu fonksiyonel gruplar genellikle karboksil, ester, amin alkol, izosiyanat gibi kolaylıkla tepkime verebilen gruplardır.

Bu reaksiyonlarda, iki yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Kondensasyon sonucu ayrılan grup veya molekül reaksiyona giren maddelerin yapısına göre amonyak, su, metanol, azot, hidrojen klorür gibi maddeler olabilir.

Kondensasyon polimerleşmesinin genel stokiyometrisi şu şekilde ifade edilebilir; $nM \rightarrow M_n + (n-1)A$. Poli (etilen adipat) poli esterinin oluşması bu tür reaksiyonlar için bir örnektir;



Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondensasyona uğramıştır. Poli ester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde yinelenmektedir. Buna yinelenen birim denir. Yinelenen birimin bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden biraz farklıdır. Yukarıda gösterilen reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar devam eder. Bu tepkime bir denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir.

Ticari yaşamda kullanılan polimerlerin polimerleşme derecelerinin genel olarak 50 veya daha üstünde olması istenir. Eğer polimerleşme derecesi bu sınırın altında ise polimerin mekanik özellikleri genellikle yetersizdir. Kısaca faydalı bir polimer elde etmek için fonksiyonel grupların %98'nin tepkimeye basamaklı polimerleşmede girmesi gerekir.

2.2.2. Zincir (katılma) polimerleşmesi

Katılma polimerleri zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile meydana gelir. Zincir taşıyıcı bir iyon olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak katalizör yada başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması

sonucu oluşur. Bu serbest radikal bir vinil monomerinin çift bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal meydana gelir. Birkaç saniye içinde çok sayıda monomer molekülü büyüyen zincire katılır. Sonuçta iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve cansız polimer molekülleri oluşur. Katılma polimerizasyonu genel olarak,



şeklinde gösterilir. Bu şekilde cereyan eden reaksiyonlara zincir reaksiyonları denir.

Doymamış monomerlerin polimerleşmesi tipik bir zincir tepkimesidir. Zincir polimerleşmesinde başlatıcı adı verilen bir "I" bileşiğinden oluşan aktif tanecik "R" ile başlatılır. Aktif tanecik monomerin π bağını açarak monomere bağlanır ve yeni bir aktif merkez meydana gelir. Bu aktif merkez aynı şekilde monomer katarak yeni bir aktif merkez meydana getirir. Oluşan her yeni aktif merkez bir öncekinden bir fazla monomer birimi taşır. Tepkime bu şekilde devam eder. Aktif merkezlerin türüne göre monomer katma olayı bir noktada son bulur.

Katılma polimerleşmesinde çift bağı homolitik kırılmasıyla oluşan aktif merkezler serbest radikal yapıda, heterolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezler de iyonik yapıda olabilir. Bu oluşan aktif merkezlerin yapısına göre serbest radikal katılma polimerleşmesi ve iyonik katılma polimerleşmesi olarak iki ayrı grupta incelenebilir[3].

Serbest Radikal Katılma Polimerleşmesi

Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler serbest radikallerdir. Bu serbest radikalleri oluşturan maddelere başlatıcı denir. Radikalik polimerizasyonda ısı veya ışık yardımıyla parçalanarak serbest

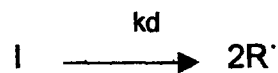
radikaller verebilen maddeler başlatıcı olarak kullanılır. Bu amaçla en çok organik peroksitler ve azo bileşikler başlatıcı olarak kullanılır. Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü meydana getirirler. Bu büyük molekülde monomer birimleri tek bağlarla bağlanırlar;



Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler birbirlerinin aynısı olabilirler. Yada iki veya daha çok farklı gruplarda olabilir. Aktif merkezlerin meydana gelişi monomer katarak büyümesi ve sonlanması temel tepkimeleri yanında transfer tepkimeleri de radikal zincir polimerleşmesi mekanizmasında yer alır.

Serbest radikal katılma polimerizasyonunun üç basamakta gerçekleştiğini ilk defa 1953'te Flory tarafından açıklanmıştır. Şimdi sırası ile başlama, büyüme ve sonlanma tepkimeleri incelenecektir[4].

i) *Başlama basamağı* : Bu tepkimede bir tek monomer bulunduran M_1 radikalleri meydana gelir. Bunları oluşturmak için başlatıcı maddelerin monomere katılması gerekir. Serbest radikaller vinil monomerlerin bulunduğu bir ortamda üretilirse, radikal çifte bağlanarak reaksiyona girer ve yeni bir radikal oluşur. Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinden meydana gelen radikal R. ile gösterilirse,

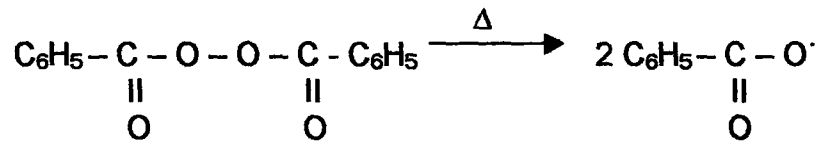


reaksiyonu, başlatıcının homolitik olarak ayrışması ile bir çift radikalın meydana gelmesidir. Burada K_d başlatıcının ayrışması reaksiyonunun hız sabitini göstermektedir. Başlama reaksiyonu, R. Radikaline ilk monomer molekülünün katılması ile,

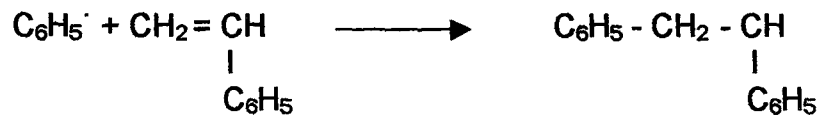
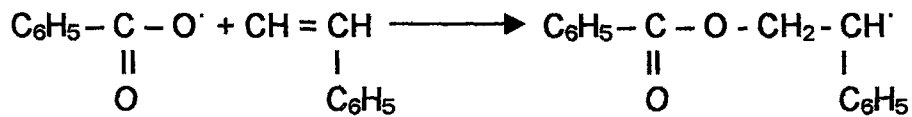


zincir başlatıcı $M_1 \cdot$ Radikalinin oluşması sağlanır. Burada M bir monomeri, k_i ise başlama basamağının hız sabitini gösterir.

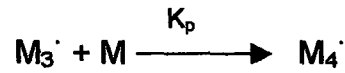
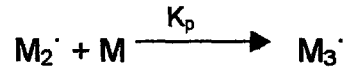
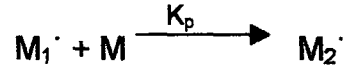
En çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ile azo bileşikler olup bunlardan en çok kullanılanı azo-bis-izobutironitril'dir. Peroksitlerden ise en çok benzoil peroksit kullanılır. Bu maddeler kendiliğinden serbest radikallere ayrılırlar. Yaklaşık 50°C ile 140°C arasında parçalanma olayları belli bir hızda gerçekleşir. Örneğin, benzoil peroksit 60°C de, benzen içinde iki radikal oluşturur:



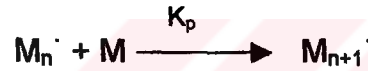
Oluşan benzoil-oksi radikali ya fenil radikali ile CO_2 'ye parçalanır yada çözücü ile yahut ortamdaki benzoil peroksit molekülleri ile tepkimeye girer. Eğer ortamda vinil monomeri varsa benzoil-oksi radikalının çözücü ve benzoil peroksit molekülü ile tepkime vermesi pek önem taşımaz. Buna göre benzoil-oksi veya fenil radikalının büyük bir kısmı monomer ile tepkimeye girer. Örneğin; ortamda stiren varsa,



ii) *Büyüme (çoğalma) basamağı* : Başlama basamağında oluşan zincir radikali monomer molekülünün katılması ile büyür. Büyüme (çoğalma) basamağı, başlama basamağında oluşan ilk polimerik $M_1^{\cdot}$ radikalinin monomer katarak zincirin uzamasını sağlamasıdır.

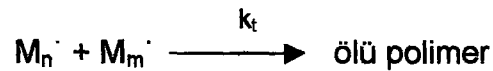


.



Burada k_p çoğalma reaksiyonunun hız sabitidir. Zincirin büyümesine ve yüksek polimerin oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler. Büyüme basamağında çeşitli bağlanma türlerinin olması mümkündür. Baştan kuyruğa bağlanma, baş başa, kuyruk kuyruğa bağlanma da mümkündür. Yalnız en çok baştan kuyruğa bağlanma gerçekleşir.

iii) *Sonlanma basamağı* : Radikaller bimolekül tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronlarının başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu nedenle sonlanmada iki aktif merkezin katılması gerekir. Sonlanma basamağı,



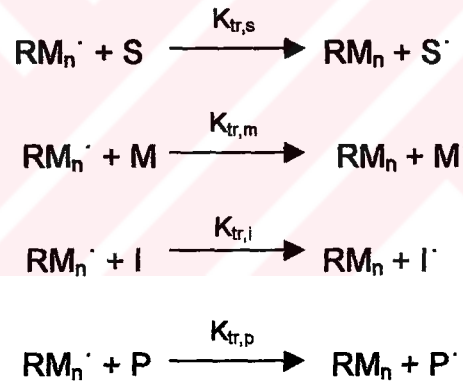
şeklinde ifade edilebilir.

Ölü polimer terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir. Radikallerin sonlanması ya kombinasyonla veya disproporsiyonasyonla

gerçekleşir. Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanma olayına disproporsiyonasyonla sonlanma denir. Bu tür sonlanma ile iki polimer molekülü oluşur[5].

Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımaya karşı, disproporsiyonasyonla sonlanmada her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak polimerizasyonda her iki olayda birlikte cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha etkin olduğu kinetiğinden anlaşılabilir. Her tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir.

Katılma polimerizasyonunda bu temel etkileşimlerin yanında transfer reaksiyonları da gerçekleşir. Zincir transferi ile ilgili reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir:



Bu denklemlerde s çözücü, m monomer, i başlatıcı ve p polimeri ifade etmektedir.

Bir çözücü molekülünün büyümekte olan bir zincir radikali ile reaksiyona girmesi ile oluşan çözücü radikalleri, monomer molekülleri ile çok hızlı reaksiyona girerek yeni bir polimer molekülünün büyümesine yol açıyorsa ideal bir çözücüdür. Oluşan polimerin molekül ağırlığı kullanılan çözücünün yapısına bağlı olarak önemli ölçüde değişir. Polimerizasyon hızı ise sadece monomer konsantrasyonu ile değişir.

İyonik katılma polimerleşmesi

Zincir tepkimesi iyonik mekanizma ile gerçekleşen ve büyüyen zincirin monomer katan ucu iyonik karakterde olan polimerleşme türüdür. Büyüyen zincirin monomer katan ucu katyonik karakterde ise olaya katyonik polimerleşme, anyonik karakterde ise anyonik polimerleşme denir. Ucun anyonik yada katyonik oluşu başlatıcıya bağlıdır. Monomerlerin büyük bir kısmı serbest radikaller üzerinden polimerleştiği halde, iyonik polimerleşmeye uğrayan monomerlerin sayısı oldukça sınırlıdır.

Katyonik ve anyonik polimerleşmeler birbirine benzer karakterdedirler. Her iki polimerleşmede iyonik parçacıkların reaksiyon ortamında oluşmasına ve büyümesine bağlıdır. Anyonik ve katyonik polimerizasyonların birçok ortak yönleri vardır. Her ikisi de bazı iyonik türlerin reaksiyon ortamında oluşmasına ve monomer katarak büyümesine dayanır. İyonik polimerizasyonun yürüyüşünde ve polimerizasyon hızında çözücü cinsinin etkisi çok önemlidir. Çözücü cinsindeki büyük değişikliğin, reaksiyonun oluşumu üzerine etkisi oldukça büyüktür. Örneğin; tetra hidro furanda ve trietil aminde polimerizasyon hızı benzen ve siklo hekzan yanındaki polimerizasyon hızından farklıdır[6].

3. POLİMER KARAKTERİZASYONU

Polimerik bir maddenin karakterizasyonu değişik şekillerde yapılabilir. Burada karakterizasyon için kullanılan genel ve bizimde kullandığımız tekniklerden bahsedilecektir.

Bir polimer hazırlanırken bunun karakterize edilmesi de mümkün olmalıdır. Katı, sıvı yada çözelti halinde detaylı bir moleküler yapı analizi moleküllerin yerleşimindeki özelliklerini belirler. Çeşitli polimerlerin kesin karakterizasyonu, moleküler yapı özellikleri ile mikroskobik özellik arasında korelasyon kurulmasını sağlar. Bu korelasyonları kuran araştırmacı, belirli bir özellik yada özellikler topluluğunu kapsayan bir molekül tasarlayabilir.

Polimer sentezinde metot yada hazırlama yolu bulunduktan sonra, ürünün hedeflenen yapıya uygunluğunun doğrulanabilmesi için, karakterizasyon tayini gerekir. Bu amaçla polimerdeki fonksiyonel grupların tanımlanmasını sağlayan metotların (IR ve NMR) bilinmesi istenir. Ayrıca moleküldeki bağların sterik düzenlerinin bilinmesi de önemlidir.

Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı da yapıyı etkilediğinden, ölçülmesi gereken niceliklerdir. Bir polimer örneğinin kullanım alanı, örneğin kristal yapısına da önemli ölçüde bağlıdır. Çünkü polimerin kristal yapısı birçok mekanik ve ısı özelliklerini etkiler. Örneğin kristal yüzdesindeki artışa bağlı olarak dayanıklılık, sertlik, kimyasal çözücülere ve radyasyona karşı direnci artar. Buna karşılık, çözünürlüğü, boya ve plastikleştiricilere karşı uyumluluğu azalır. Kristallik derecesi, aynı zamanda madde geçirgenliği, dielektrik davranışları ve optik özelliklerini de etkiler.

Bütün bu söylenenlerden anlaşılacağı gibi, polimer maddelerin yapılarının ve kristallik derecelerinin bilinmesi gerekir. Polimerin formüler yapısının, işleme şartlarının mikro yapıyı nasıl kontrol ettiğini anlayabilmek için karakterizasyon tayini metotları gereklidir

3.1. Polimerlerde yapı tayini

Bir polimerin yapısı genel olarak molekül ve kristal yapısı olarak ikiye ayrılır. Molekül yapısı, bileşim, içerik ve düzenlilik, konfigürasyon ve taktisite gibi faktörlere bağlıdır. Molekülü oluşturan element ve miktarları bileşimi verirler. Bu durumda atomların birbirlerine bağlanma şekilleri ve konumları önemli değildir.

İçerik moleküldeki hangi atomların birbirleriyle bağlandığını ve hangi tür bağlar oluşturduğunu belirler. Bu durumda bağlar arasındaki açılar ve birbirlerine göre konumları düşünülmez. Polimer moleküllerinde monomer birimlerinin birbirine eklenme şekilleri içeriği verir. Eğer içerik düzenli ise moleküller birbirlerine belirli bir konumla bağlanır. Örneğin baş-son, baş-baş, son-son eklenmeleri polimer zincirlerinin düzenliliğini belirler.

Tek bağ etrafındaki dönümleri göz önüne almadan bağların molekül içindeki yerleşme konumlarına konfigürasyon denir. Buna göre iki molekül aynı içeriğe sahip oldukları halde değişik konfigürasyon gösterirlerse bunlara stereoizomer denir. İki molekül birbirinin ayna görüntüsü iseler enantiomer denir. Stereoizomer olup enantiomer olmayan moleküllere diastereoizomer denir.

Polimer zincirlerindeki sterik düzenliliğe taktisite denir. Taktik polimerlerde zincir konfigürasyonunda bir düzenlilik söz konusudur. Konfigürasyonda bir düzenlilik yoksa zincir ataktiktir. Bu durumda polimer stereoregüler değildir. Taktik polimerler izotaktik ve sindiyotaktik olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer tekrarlanan birimde bütün R grupları aynı tarafta ve zincir zig-zag olarak

uzatılmış şekilde ise izotaktik, birbirlerini takip eden birimlerde ters tarafında iseler sindiyotaktik denir.

Polimerlerin yapı tayininde IR ve NMR spektrumlarından yararlanılır. IR ile yapıdaki fonksiyonel gruplar, NMR ile düzenlilik ve iskelet yapısı hakkında bilgi edinilir. Ayrıca IR ve NMR ile polimerlerin kristal yüzdesi saptanabilir. IR spektrumunda amorf bölgeler işaretlenerek polimerin kristal yüzdesi hesaplanabilir. NMR spektrumunda ise kristal bölgeyi gösteren dar bir pik ile amorf bölgeyi gösteren geniş pik çakışık olur. İki pikin kapladığı alanlar bulunarak oranlandığında kristal yüzdesi bulunur.

3.2. Polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı

Polimerler kovalent bağlarla birbirine bağlanmış küçük moleküllü birimlerden meydana gelmişlerdir. Bu nedenle molekül ağırlıkları oldukça yüksektir. Kesin bir alt ve üst sınırları yoktur. H.Staudinger'in tanımına göre molekül ağırlığı 10000'den yukarı olan bileşikler makromoleküller olarak adlandırılırlar. Yapay polimerlerde ise molekül ağırlığı 5-10 milyona kadar çıkabilir. Daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlere doğal ve biyolojik polimerlerde rastlanır[2].

Molekül ağırlığı arttıkça polimerlerin erime noktası, yumuşama noktası ve mekanik özellikleri gibi fiziksel özelliklerinde artma görülür. Polimerlerin özellikleri molekül ağırlıklarına bağlı olarak incelenebildiğinden, sentez sırasında polimerin molekül ağırlığının denetlenmesi gerekebilir.

Polimerleşme tepkimelerinde tümüyle aynı sayıda tekrarlanan birimlerden oluşan homojen bir örnek elde etmek, hemen hemen olanaksızdır. Bu nedenle yapay polimerler heterojen bir yapıya sahiptirler. Polimerlerde zincir uzunluğuna bağlı olarak molekül ağırlığı dağılımı söz konusudur. Molekül ağırlığı için bir tek değer verilemediğinden, ortalama molekül ağırlığı değeri verilir. Polimerler için molekül ağırlıkları farklı şekillerde ifade edilebilir.

3.2.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı $\overline{[M_n]}$

Polimer örneğinde bulunan moleküllerin ağırlıklarının basit aritmetik ortalamasına sayıca ortalama molekül ağırlığı denir. Örnekte M_i olan monomerlerden N_i tane varsa;

$$\overline{M_n} = \frac{\text{Toplam ağırlık}}{\text{Toplam molekül sayısı}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} \quad (3.1)$$

Burada $W_i = M_i N_i$ molekül ağırlığı M_i olan zincirlerin toplam ağırlığıdır. Toplama $[i=1]$ 'den $[\infty]$ 'a kadar bütün moleküller katılır.

Sayıca ortalama molekül ağırlığı, polimer örneğinin seyreklik çözeltilerde kolligatif özelliklerinin ölçülmesiyle hesaplanabilir. Örneğin; donma noktası alçalması, buhar basıncı azalması, kaynama noktası yükselmesi, ozmotik basınç gibi kolligatif özellikler, bir çözücünde çözünen maddenin mol sayısına bağlı, fakat büyüklüğüne veya cinsine bağlı olmadıklarından, sayıca ortalama molekül ağırlığını verirler. Son grup analizleri de sayıca ortalama molekül ağırlığının bulunmasında doğrudan bir metottur.

3.2.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı $\overline{[M_w]}$

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını hesaplamak için ortaya konan deneysel metotlarda her bir molekülün ölçülen büyüklüğe katkısı molekülün ağırlığı ile orantılı olmalıdır. Örneğin polimer çözeltilerinden saçılan ışığın şiddeti, saçılımı yapan moleküllerin kütlesine bağlıdır. Işık saçılımı deneylerinde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı bulunur.

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (3.2)$$

Bir polimer örneğinin sayıca ortalama molekül ağırlığına küçük moleküllerin etkisi daha fazla görünmesine rağmen, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, büyük moleküllerin molekül ağırlıklarına daha yakındır. Molekül ağırlığı dağılımı nasıl olursa olsun, yüksek dereceden molekül ağırlığına sahip polimerlerin molekül ağırlığı, daha düşük dereceden molekül ağırlığına sahip polimerlerin molekül ağırlığından daha yüksektir.

3.2.3. Viskozimetrik ortalama molekül ağırlığı [$\overline{M}_v$]

Polimerlerin viskozitesinin ölçümlerinden elde edilen değerlerin grafiğe geçirilmesinden elde edilen değerlerden hesaplanan ortalama molekül ağırlığına viskozite ortalama molekül ağırlığı denir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$\overline{M}_v = [\sum w_i M_i^a]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (3.3)$$

Bu bağıntıda [a], intrinsik viskozite-molekül ağırlığı bağıntısını veren Mark-Houwink eşitliğindeki sabittir.

$$[\eta] = K' M^a \quad (3.4)$$

[η] intrinsik viskozite, M molekül ağırlığı, (K') ve (a) polimer çözücü ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

Dallanmış rastgele yumak konformasyonda polimerler için (a) değeri genellikle 0,5-0,8 arasında değerler aldığından viskozite ortalama molekül ağırlığı, M_n ve M_w arasında yer alır yada M_w 'ye daha yakın bir değerde olur. Eğer [$a=1$] değerinde ise $M_v = M_w$ olur.

3.3. Polimerlerin molekül ağırlıklarının tayini

Polimerler için çeşitli molekül ağırlığı belirleme metotları geliştirilmiştir. Bunlar arasında çok seyreltik çözeltilerde yapılabilen, son grup analizi, kolligatif özelliklerinin ölçülmesi, ışık saçılımı yöntemi, ultrasantrifüj ve viskozite yöntemleri sayılabilir. Bu yöntemler aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermezler. Fakat viskozite dışında hepsi mutlak yöntemlerdir. Hepside polimerlerin çözünürlüğüne bağlı olduğundan sonsuz seyreltik konumuna getirilmeleri gerekmektedir.

Molekül ağırlığı dağılımını tespit etmek için yapılan çalışmalarda ortaya konan yöntemlerde, ya değişik molekül ağırlığı ortalamaları saptanarak dağılım bulunmuş veya fraksiyonlandırma yöntemi kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

3.3.1. Son grup analizi

Bu yöntem moleküllerin ilk sentezleriyle birlikte kullanılmaya başlanmış olan en eski yöntemdir. Önceleri sadece basamaklı polimerleşme ile elde edilen polimerlerde kullanılmıştır. Vinil polimerler için uygun olmadığı düşünülmüştür. Daha sonraları kinetiği iyice anlaşıncaya vinil polimerler içinde kullanılabileceği görülmüştür.

Bu yöntemin kullanılabilmesi için polimerin her molekülü başına bilinen sayıda belirlenebilecek grupların bulunması gerekir. Aynı zamanda polimerdeki grup sayısını verdiği için molekül ağırlığı sayı ortalaması, (M_n), hesaplanabilmektedir.

Bu metot esasen lineer polimerlerin poli kondensasyon metoduyla elde edilenleri için kullanılır. Bu tür polimerlerin zincirleri, karboksil, hidroksil, amin, sülfö grupları ve klor, flor, brom gibi atom grupları ile sonlanır. Eğer molekülünde üç ve daha fazla fonksiyonel grup olan monomerlerin polikondensasyonundan polimer elde edilmişse, böyle polimerlerde fonksiyonel gruplar hem zincirin sonunda, hem de dallanmış halinde olduğundan dolayı bu tür polimerlerin molekül ağırlıkları bu metotla tayin edilemez.

Makromolekül uçlarındaki fonksiyonel gruplar, kimyasal ve spektroskopik metotlarla tayin edilerek, polimerin molekül ağırlığı $[M_n] = 5 \times 10^4$ 'e kadar hesaplanabilir.

Molekül ağırlığının hesaplanabilmesi için uç fonksiyonel grupların konsantrasyonu, 1 g polimerde olan mol sayısı ile ifade edilir. Genellikle, uç fonksiyonel gruplar monofonksiyonel olduğundan, miktarı 1 g polimerdeki eşdeğer-gram sayısına uygun olur. Polimerin molekül ağırlığı 10^6 g/mol kabul edilirse;

M_n aşağıdaki bağıntı ile bulunur;

$$\overline{M}_n = \frac{10^6 y}{c} \quad (3.5)$$

Bu bağıntıda y, fonksiyonel grupların polimerin bir veya iki ucunda yerleşimine göre 1 veya 2 olabilir. c, uç grupların konsantrasyonudur [7].

Örneğin; poliester molekülleri karboksil ve hidroksil uç gruplarına sahiptirler. Bu nedenle poliesterlerin sayıca ortalama molekül ağırlıklarını belirlemek için, asit sayısını ve hidroksil sayısını belirlemek gerekir. Bunun için aşağıdaki bağıntılar kullanılır.

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \times 1000}{\text{Asit sayısı}} \quad \overline{M}_n = \frac{56,11 \times 1000}{\text{Hidroksil sayısı}} \quad (3.6)$$

3.3.2. Donma noktası alçalması (Kriyoskopi)

Bir çözeltinin donma noktası çözücününkinden daha düşük bir derecededir. Bu metot çözücünde çözünen maddenin mol sayısına göre çözücünün donma noktası düşüşü esasına dayanır. Kriyoskopik metot molekül ağırlıkları 1000-20 000 g/mol olan polimerlerin molekül ağırlıklarının tayini için kullanılır.

Kriyoskopi metodu çözücünün donma noktası ile çözeltinin donma noktası arasındaki farkı belirleyip polimer çözeltilerinin molekül ağırlığı sayı ortalaması belirlenmesinde kullanılır. Fakat çözeltinin çok seyreltik olması ve molekül ağırlığı bilinen bir maddeye karşı kalibre edilmesi gerekir. Bu yöntemin zorlukları, aşırı donmaya kolayca dönüşme ve donma noktasında polimerlerin çözünürlüğünün sınırlı olmasıdır. Bu nedenle diğer yöntemlere nazaran az kullanılır. Polimerin molekül ağırlığı aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$M = \frac{K.g.1000}{g_1 (t_2 - t_1)} \quad (3.7)$$

Burada; K : Çözücünün kriyoskopi sabiti, g : Polimerin ağırlığı, g₁:Çözücünün ağırlığı, t₁ : Çözeltinin donma sıcaklığı ve t₂ : Çözücünün donma sıcaklığını göstermektedir.

Donma noktası alçalması yöntemi ile belirlenebilen sayıca ortalama molekül ağırlığı sınırı, donma sıcaklığını ölçme yöntemine bağlıdır. Sıcaklıklar Beckman termometresi ile ölçülürse molekül ağırlığının belirlenebilme sınırı 10 000' e kadar çıkabilir. Bu farkın nedenini şu basit karşılaştırmadan anlamak mümkündür. Molekül kütlesi 2000 olan bir polimerin 0,1 g benzendeki çözeltisi için sıcaklık azalması yukarıdaki eşitliğe göre $\Delta T = 0,0128$ °C'dir. En küçük birim değeri 0,01 °C hassaslıkta olan Beckman termometresi ile bu değer ölçülebilir. Ancak molekül ağırlığı 50 000 olan bir polimer için aynı şartlarda $\Delta T = 0,000512$ °C olur. bu kadar küçük sıcaklık farkını Beckman termometresi ile ölçmek mümkün değildir.

3.3.3. Kaynama noktası yükselmesi (Ebüliyoskopi)

Bu metot polimer çözeltisinin kaynama noktasının saf çözücünün kaynama noktası ile karşılaştırılması esasına dayanır. Bu metotla molekül ağırlığı 30 000 g/mol olan polimerlerin molekül ağırlığı tayin edilebilir. Molekül ağırlığını tayin etmek için Rey ebüliyoskopisi kullanılır. Bir çözeltinin buhar basıncı çözücününkinden daha küçük olduğuna göre belli bir basınçta çözeltinin kaynama noktası çözücününkinden daha yüksektir. Belirli bir çözücü için sıcaklık derecesi ve buharlaşma ısısı (ΔH_b) sabit oldukları için, kaynama noktası yükselmesi, çözünen maddenin mol kesriyle orantılıdır. Maddenin cinsine bağlı değildir.

Ebüliyoskopi metodu için termal bir denge, konsantrasyon dengesi ve hassas sıcaklık değişimini izleyebilmek için bir sistem gerekmektedir. Bu yöntemde 25 000 g/mol molekül ağırlığına sahip polimerlerde hata $\% \pm 5$, 30 000 g/mol de $\% \pm 7$ ve 50 000 g/mol üstünde $\% \pm 10$ hata oranı olacağı deneysel sonuçlarla saptanmıştır. Bu yöntem için aşağıdaki bağıntı önerilmiştir;

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \frac{K_b}{M_n} \quad (3.8)$$

Burada; ΔT_b : Kaynama noktası yükselmesi, M_n : Molekül ağırlığı
 c : Maddenin konsantrasyonunu (g/mL), K_b : Ebüliyoskopi sabiti.

3.3.4. Viskozimetrik yöntem

Viskozite, bir cismin akışını azaltan etkinin genel bir ifadesi olup moleküllerin hareketleri sırasında karşılaştıkları direnci ifade eder. Bir sıvının viskozite katsayısı η (eta) sıvının bir kapiler borudan akış süresinden faydalanılarak bulunur.

Bu metot doğrusal moleküllü polimerler için kullanılır. Viskozite polimerlerin molekül ağırlığına bağlı olarak değişir. Polimer çözeltilerinin viskozitesi çözücünün etkisine, polimerin yapısına ve çözeltinin konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Viskozimetrik metot kolay ve basit olduğundan çok kullanılır.

Seyreltik çözeltilerin viskozitesi, (t) zamanda belli bir hacimden çözeltinin akışkanlığının (t_0) zamanda aynı hacimdeki çözücünün akışkanlığı ile karşılaştırılması ile hesaplanır. Bunu şu bağıntı ile ifade etmek mümkündür;

$$\eta_r = \text{Bağıl viskozite} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \cdot \rho}{t_0 \cdot \rho_0} \quad (3.9)$$

Burada; η_0 : çözücünün viskozitesi, η : çözeltinin viskozitesi, t_0 : çözücünün akış süresi, t : çözeltinin akış süresi, ρ : çözeltinin yoğunluğu, ρ_0 : çözücünün yoğunluğu' dur.

Genel olarak bir sıvının viskozitesi, sıvı moleküllerinin büyüklüğüne, biçimine ve kimyasal yapısına bağlıdır. Sıcaklık arttığında sıvının viskozitesi genellikle azalır. (3.9) eşitliği, derişime karşı matematiksel seriler halinde yazılabilir.

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = 1 + [\eta] c + k c^2 + \dots \quad (3.10)$$

Eğer derişim(c)'i sıfıra eşitlersek, viskozite oranları eşit olacaktır. O halde;

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1} = [\eta] c + k c^2 + \dots \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilebilir. Buna göre derişim arttıkça η_{sp} artacaktır. Burada;

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + kc + \dots \quad (3.12)$$

belirtilebilir. Buna dayanarak η_{sp}/c veya $\ln \eta_r/c$ değerleri derişim (c) 'e karşı grafiğe geçirilerek ($c \rightarrow 0$) için ortak ekstrapolasyonundan elde edilen nokta intrinsik viskozite $[\eta]$ 'yi verecektir.

Intrinsik viskozite sabiti, molekül ağırlığı ile çok yakından ilgilidir. Eşitlik (3.13)'de görüldüğü gibi molekül ağırlığı ile doğrudan değişir.

Bütün bu bağıntılardan sonra polimerlerin molekül ağırlığını viskozimetrik yöntemlerle hesaplamak için Mark-Hauwink formülü kullanılır[3].

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (3.13)$$

Burada; K ve α polimer çözücüsü için çeşitli sıcaklıklarda verilen sabitlerdir.

Çözücünün karakterine bağlı olarak α değeri 0,5-0,8 arasında, K değeri ise $0,5 - 0,5 \times 10^{-4}$ arasında değişir. K ve α sabitleri bilinmiyorsa aşağıdaki gibi bulunabilir. Mark-Hauwink denkleminin logaritmik ifadesi alınır;

$$\text{Log } [\eta] = \log K + \alpha \log M \quad (3.14)$$

olur. Eğer $\log [\eta]$ e karşı $\log M$ grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan K ve α değerleri bulunabilir. Doğrunun eğimi α sabitini verirken, doğrunun ordinatı kestiği noktada K sabitini verir.

Intrinsik viskozite sabiti molekül ağırlığı ile yakından ilgilidir ve molekül ağırlığı ile doğrudan değişir. K ve α değerleri Çizelgeden bulunduktan sonra η_{sp}/c değeri c ,(g/dL) değerine karşı grafiğe geçirilir. Doğrunun ordinatı kestiği nokta intrinsik viskozite $[\eta]$ değerini verir. Viskozite ölçümü için en çok kullanılan viskozimetreler Ostwald ve Ubbelohde viskozimetreleridir.

3.3.5. Statik ışık saçılımı yöntemi

Titreşim yapan bir ışık dalgası bir polimer molekülüne çarptığı zaman, içinde titreşim halinde bir dipol moment oluşturur. Elektronlar bir yönde bir kuvvetle karşı karşıya iken, çekirdek ters yönde bir kuvvetin etkisindedir. Bu durumda bu kuvvet elektronların frekanslarından daha büyük ise aynı dalga boyunda bir ışık saçılımına neden olur. Sıvı fazda tanecikler birbirinden ayrı bulunurlar. Bu nedenle her biri ayrı bir kaynak oluşturur. Saçılan ışık şiddeti bunların her birinin saçtığı ışık şiddetleri toplamına eşit olur. Çözücülerde moleküller gaza kıyasla daha düzenli bir şekilde yerleşmiş olup, hepside aynı fazda titreşim halindedirler. Böylece saçılan ışık dalgaları girişim yapar ve toplam ışık şiddeti gaz fazına göre önemli ölçüde düşer.

Çözeltilerde ise durum farklı olmayıp, ayrıca derişim ışın içine girmektedir. Bu nedenle ışık saçılma deneylerinde çözücünün kırılma indeksi [n_0] ve polimerin diferansiyel kırılma indeksi [dn/dc] önceden bilinmelidir.

Işık saçılmasıyla molekül ağırlığı tayininde % 1 ve daha düşük konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerde Rayleigh oranı bulunur.

Rayleigh oranı aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_0} \quad (3.15)$$

Bu eşitlikte R_θ , Rayleigh oranı, I_0 , gelen ışığın şiddeti, I_θ , θ açısı doğrultusunda saçılan ışığın şiddetidir.

Bu yöntemle molekül ağırlığını bulabilmek için ışık saçılımı ile ilgili temel bağıntı şöyledir;

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2 A_2 c + 3 A_3 c^2 \dots \quad (3.16)$$

Burada; K: saçılma sabiti, c : derişim (mol/L), R_θ : rayleigh oranı, M_w : molekül ağırlığı ortalaması, A_2 : ikincil viril katsayısı, A_3 : üçüncül viril katsayısı' dır.

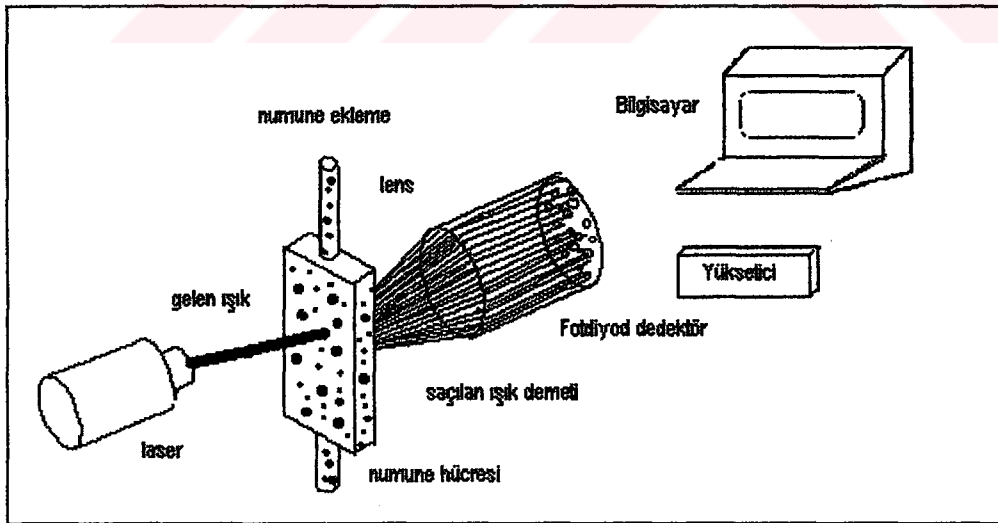
Bu yöntemde en az dört derişimde ve çeşitli açılarda ışık saçılması ölçümleri yapılır. (Kc/R_θ) değerleri ($\sin^2 \theta/2 + kc$) değerlerine karşı grafiğe geçirilerek paralel kenarlar elde edilir. Burada [k] uygun bir grafik için seçilecek uygun bir sayı olup genellikle 100 olarak alınır.

Belli bir derişimde ($\theta=0$), belli bir açıda ($C=0$) değerleri grafikten işaretlenir. Bu noktalarda elde edilen ($\theta=0$) ve ($C=0$) ekstrapole doğruları düşey eksen

aynı noktada keserler. Bu noktadan $1/\overline{M}_w$ değeri, $(Kc/R_\theta)_{\theta=0}$ doğrusunun eğiminden de ikincil viril katsayısı, A_2 hesaplanır. Anlatılan bütün bu işlemler homopolimerler içindir. Deney esnasında en dikkat edilecek şey çözücü ve çözeltilerin tozdan arıtılmasıdır. Bunun için çözelti gözenek çapı $0,45 \mu\text{m}$ olan Milipore veya Gelman süzgeçlerinden geçirilerek doğrudan doğruya ışık saçılımı hücresinin içine süzölmelidir.

3.3.6. Dinamik ışık saçılımı

Tanecik, toz haldeki numunenin daha küçük parçalara ayrılamayan en küçük birimidir. Tanecik büyüklüğü tayininde taramalı elektron mikroskobu, (SEM) ve dinamik ışık saçılımı, (DLS), teknikleri en yaygın kullanılanlarıdır. Bu teknikte monokromatik (Laser) ışık kaynağı numunenin bulunduğu hücre içerisine gönderilir ve saçılan ışığın şiddetinden tanecik boyutu hesaplanır. Tanecik boyutu saçılan ışığın şiddetini ve saçılma açısını etkiler. Saçılan ışık Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi bir dedektörde toplanır, yükselticiden geçirildikten sonra bilgisayara yüklenir ve değerlendirilir.



Şekil 3.1. Dinamik ışık saçılımı ile tanecik büyüklüğü analizinin şematik gösterilişi.

Fraunhofer saçılması da denilen dinamik ışık saçılımı 1-200 μm tanecik boyutundaki kolloidal süspansiyonlara uygulanabilir. Bu yöntemde süspansiyon içerisindeki en küçük taneciğin boyutu kullanılan ışık kaynağının en az iki katı olmak zorundadır. Taneciğin şekli küresel olarak kabul edilir. Ölçüm esnasında kullanılan ultrasonik bir karıştırıcı ile çökme önlenir. Küçük boyuttaki tanecikler büyük ışık saçılmasına, büyük boyuttaki tanecikler küçük ışık saçılmasına neden olur. Bu durum Şekil 3.2.'de gösterilmiştir[8].



Şekil 3.2. Işık saçılmasının tanecik boyutu ile değişiminin şematik gösterilişi.

3.4. Polimerlerin reolojik özellikleri

Polimerlerin mekanik davranışları kullanım alanlarının belirlenmesi ve işleme esnasında ortaya çıkabilecek güçlükleri yenmek açısından önemlidir. Mekanik özellikler yapısal ve işleme farklılıklarından etkilenir. Amaç polimerin tüm işlemlerden sonra çevreye ve kullanıldığı ortama karşı göstereceği dayanıklılık ve direncin optimum değerlerde olmasıdır. Başka bir deyişle elde edilen polimerik malzemenin en iyi şekilde ve kendi özelliklerine göre en üst seviyede kullanılabilmesidir[1].

Bir polimer malzemenin dıştan gelen bir etkiye karşı göstereceği mekanik davranış tersinir veya tersinmez deformasyonları içerir. Bu davranışların tümünü kapsayan bilim dalına "Reoloji" denir. Reoloji fiziğin deforme olabilen

malzemeleri inceleyen bilim dalıdır. Deformasyon ise malzemenin bilinen bir gerilim altında akması, akışkan davranış sergilemesi veya boyut değiştirmesidir.

Maddenin akmaya karşı gösterdiği ve sürtünme etkisi ile oluşan dirence viskozite denir. Bir katının deformasyonu boyutlarındaki değişme ile olurken, sıvının deformasyonu akma şeklinde gerçekleşir. Temel kavram olarak her iki durumda da önemli olan deformasyonun nasıl oluştuğu ve sonucunda ne tür değişmelerin olduğudur.

Polimerlerin reolojik özelliklerini tam olarak anlayabilmek için öncelikle elastik ve viskoz diye iki kısma ayrılan deformasyonu ele almak gerekir. Polimerlerin viskozite değişimi oldukça geniş bir alanı kapsamaktadır. Bu durum viskoz davranıştan elastik özelliğe veya elastik davranıştan viskoz özelliğe geçiş aralıklarının oluşumuna neden olmaktadır. Bu aralıkların oluşumu polimerlerin camlaşma ve ergime sıcaklıklarına bağlıdır.

Polimerler için akışkanın durumunu aşağıdaki şekilde şematize etmek mümkündür[9].



Şekil 3.3. Polimerler için akışkanın genelleştirilmiş durumu.

Bu şemada madde başlangıçta katı olduğundan viskozluğu sözkonusu değildir. Biraz ısıtılınca yumuşama başlar. Yumuşamanın olduğu bu sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı(T_g) denir. Bu noktada olay tersinirdir. Biraz daha ısıtılınca kauçuğumsu bir hale gelir. Isıtma işlemine devam edilirse elasto-viskoz davranış gözlenmeye başlanır. Bir maddenin içerisinde hem viskoz hem de elastik hareketin gözlenmesi elasto-viskozluk olarak tanımlanır. Viskoelastik davranışın sona erip elasto-viskoz davranışın gözleendiği bu noktaya erime sıcaklığı (T_m) denir. Buradan itibaren olay tersinmezdir. Bütün gerçek materyaller visko-elastik davranış gösterebilirler. Polimerlerde akma olayı hiçbir zaman tam anlamıyla viskoz olmaz. Bunun nedeni ergimiş polimerlerde moleküller arası etkileşimlerin karmaşık olmasıdır. Ancak yinede belirli şartlarda ideale yakın viskoz akma sağlanabilir. Visko-elastik özelliğin gözlenebilmesi deney yapılan materyalin türüne ve deneyin uygulama süresine bağlı olarak değişir [10].

Elasto-viskoz akışkan bölgesinde , polimerin camlaşma sıcaklığına bağımlı olarak iki ayrı davranış biçimi ortaya çıkar. Kauçuğumsu katı ve camsı katı. Camsı geçiş sıcaklığının daha altında ideal elastik katı davranışa çok yakın elastik deformasyon bütün polimerlerde gözlenir.

Viskoz akmada deformasyon, kayma hızı ($\dot{\gamma}$), ile kayma gerilimine(τ) bağılıdır. kayma hızı($\dot{\gamma}$), kayma gerilimi(τ) ile doğru orantılıdır. Bu orantının sabiti ise viskozite(η) değerlerini verir. Eğer viskozite kayma hızından bağımsız ise sıvı Newtonian veya ideal akışkan özelliği gösteriyor demektir. Bu akışkanlarda farklı deformasyonlar sonucu ölçülen viskoziteler birbirinin katları şeklindedir. Kaydırma süresince viskoziteleri sabittir. Ancak kaydırma durduğunda sıvı içerisindeki gerilim sıfır olur. Eğer kaydırma herhangi bir zamanda tekrar başlatılırsa viskozite değeri başlangıç değerine ulaşır. Bu davranışlardan sapma gösteren akışkanlara Non-Newtonian akışkanlar denir.

4. ELEKTROREOLOJİK AKIŞKANLAR

Maddenin akışı ve deformasyonu ile ilgili çalışmaları konu edinen bilim dalına reoloji denir[11]. Elektroeoloji olayı ilk defa 1947'de Winslow tarafından tespit edilmiştir. Elektroeoloji elektrik alanının sıvı dispersiyonlar üzerindeki etkisi ile ilgilenir. Bu etki ya sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç veya sıvının katıya dönüşümü şeklinde cereyan eder. Bu olayı etkileyen en önemli etmenler elektrik alan kuvveti, alan frekansı, kayma hızı ve sıvının derişimidir[12].

Winslow, yalıtkan yağların içerisinde asılı duran polimer taneciklerinin üzerlerine uygulanan elektrik alan etkisi ile lif yapısı oluşturdıklarını tespit etmiştir. Elektrotlar arasında mekanik olarak oluşan bu lif yapısının tersinir olduğunu belirtmiştir. Winslow çalışmasında dielektrik sabiti yüksek olan taneciklerin uygun olduğunu ve tanecik hacim fraksiyonu %38'den fazla olan sistemlerde ER etkisinin daha büyük olduğunu öne sürmüştür. Bu çalışmasında ER sıvıların araba debriyajları, fren sistemleri ve otomobil subablarında uygulanabileceğini ortaya koymuştur.

ER olayının rapor edilmesinden sonra bu konudaki çalışmaların sayısı da artmıştır. Bu konudaki bir diğer çalışmada Klass ve Martinek tarafından gerçekleştirilmiştir. Klass ve Martinek çalışmalarında silika ve kalsiyum titanat'ın yüzey aktif maddeler içeren düşük viskoziteli akışkanlar içerisinde oluşturdıkları dispersiyonlar ile yaptıkları çalışmada, ER sıvılarda kayma incelmesi olduğunu göstermişlerdir. Bunun dışında elektrik alanın etkisi arttırıldıkça ER çözeltinin viskozitesinin elektriksel bozunma, doyma veya tersinmez katılaşma olduğunda arttığını gözlemişlerdir. Bu sistemlerin sıkça katılaşma göstermesi, ER sıvıların elastik özelliklerinin daha fazla araştırılması gereği duyulmuştur. Klass ve Martinek ER sıvıların viskozitelerinin alan kuvvetinin karesiyle doğru orantılı olarak arttığını göstermişlerdir. Silikanın kalsiyum titanat'tan daha iyi bir dispersiyon oluşturduğunu bulmuşlar, fakat bu çalışmada sistemlerin içerdiği su miktarı,

tanecik kimyası hakkında herhangi bir bilgi verilmediğinden gözlemlerinden çok fazla bir sonuç çıkarılamamıştır[13,14].

ER akışkanlar üzerine yapılan çalışmaların sayısı 1980 yılından sonra oldukça artmıştır[15-24]. Bu çalışmaların büyük bir kısmı ER davranış üzerine sıvı yapısının etkisini inceleme üzerine olmuştur. Bunun yanında ER sıvıların kolloid kimyasını aydınlatmak üzere çok az çalışma gerçekleştirilmiştir[23,25].

Son zamanlarda Block ve Kelly[24] tarafından yapılan bir çalışmada metal yük-transfer komplekslerinin (örneğin, bakır ftalosiyanın) ve elektriksel olarak iletken polimerlerin (polianilin ve polipirrol) su ilavesi olmadan ER etkisi gösterdiğini öne sürmüşlerdir. Bu çalışma ile aluminasilikat[26], poli(acene kinonlar) ve polipiridin tuzlarının[27] kuru ER tanecikler olarak kullanılabileceklerini belirtmişlerdir.

Son zamanlarda bir ER akışkanın bilgisayar simülasyonu Whittle[28] tarafından verilmiştir. Bu tür çalışmaların amacı ER etkinin kuvvetine etki eden değişik faktörlerle ilgili nicel bilgi elde etmek ve bu işlemin kinetiğini anlayabilmektir. Whittle, dipol-dipol etkileşimleri üzerine kurulmuş olan bir ER akışkanın bilgisayar simülasyonunu incelemiştir. Bu model ile de tanecikler arasındaki kısa mesafeli etkileşimleri daha gerçekçi bir yaklaşımla karşılaştırabilmiştir. Whittle, viskozite, verimlilik basıncı ve kaymayı, alan kuvvetinin bir fonksiyonu olarak türetebilmek için dengede olmayan moleküler dinamikleri kullanmıştır. Whittle, ER yapıda lif oluşumunun gözlemlendiğini ve reolojik sonuçların nicel olarak deneysel olanlara benzerlik gösterdiğini belirtmiştir. Verimlilik basıncının gerçek akışkan tarafından ulaşılabilecek maksimumdan daha düşük bir büyüklükte olduğunu gözlemiştir. Whittle, verimlilik basıncı için simülasyon değerleri ile iyi uyum gösteren teorik bir eşitlik geliştirmiştir. Ayrıca iletkenliğin ER etkideki muhtemel rolünü de kısaca değerlendirmiştir.

4.1. Elektoreoloji teorileri

ER ile ilgili yapılan araştırmaların büyük bir kısmında ER etkiyi geliştirebilmek için birçok model önerilmiştir. Bazı araştırmacılar önerdikleri modelleri nicel çalışmalarla desteklemeye çalışmışlardır. Fakat günümüze kadar elektoreolojik etkinin mekanizmasını açıklamaya yarayacak bir görüş birliği sağlanamamıştır. Tanecik konsantrasyonu yüksek olan sistemlerde elektrik ve akış alanlarının etkileşimlerinden dolayı durum karmaşıktır. Akış veya elektrik alan etkisindeki derişik dispersiyonların davranışlarının tek başına modellenmesi dahi ciddi teorik, reolojik ve dielektrik problemleri içermektedir. Bu problemler kontrol altına alınabilmiş değildir.

Elektoreolojinin gelişmesinde ilk basamağın elektrik alanın etkisinde gerçekteşen polarizasyondan kaynaklandığı bilim adamlarınca belirtilmektedir. Daha sonra tanecikler ile elektrik ve kayma alanları arasındaki etkileşimler reolojik etkileşimleri oluşurmaktadır.

İlk olarak Winslow[12,29] , ardından diğer araştırmacılar elektoreolojinin elektrik alan uygulandığında taneciklerin lif yapısı oluşturmasından dolayı gelişim kaydettiğini belirtmişlerdir. Taneciklerin lif yapısı oluşturmasını hareket serbestisine sahip taneciklerin polarlanmalarına ve bundan kaynaklanan zincir oluşumuna bağlamışlardır. Bunda tanecikler arası etkileşimlerin rolünü belirtmişlerdir. Bu durumda akışkanın durgun haldeki yapıyı akış halinde koruduğunu söylemek oldukça zordur[30,31].

Bir diğer görüş ise polarize olmuş tanecikler arasında Coulomb türü etkileşimlerin olduğudur. Akış esnasında iki taneciğin[32-35] veya polarize olmuş taneciklerin oluşturdukları kısa zincirlerin[36-38] etkileşim hareketleri ile ilgili deneysel ve teorik bir çok çalışma gerçekteştirilmiştir.

4.2. Elektoreolojik akışkanlarda yapı oluşumu

Winslow [11,39] ve ardından diğer araştırmacılar [40-42] yaptıkları deneylerde ER akışkanların içerisindeki taneciklerin elektrik alanı, (E) , uygulandığında lif yapısı oluşturdıklarını gözlemişlerdir. Bu liflerin statik verimlilik gerilimi τ_0 (E) 'e götüren mekanik bağlantıları sağladığı varsayıldığından ER olayında bunlar çok önemli kabul edilmişlerdir[28]. Bununla birlikte elektrotlar kutuplaşıp ER akışkan akmaz iken elektrotlar arasında sağlanan uzaysal bağlantı, aşırı kayma gerilimini, $\tau(E)$, kendi başına açıklamaya yetmez. Bu akış esnasında hiçbir etkileşim veya assosiyasyon olmadığı anlamına gelmez, aksine bu tür yapıların akış esnasında elektrotlar arası boşluğu nasıl doldurabildiklerini anlamak zordur.

Lif oluşumunun mikroskopik gözlemleri, elektrot takılmış olan çok dar mesafeli mikroskop yarıklarında ve seyreltik akışkanlarla yapılmıştır. En gerçekçi durumlarda akışın olduğu hücredeki elektrotlar arası mesafe 1 mm dir ve bu tür assosiyasyon olaylarının doğrudan gözlenebilmeleri, ER akışkanlar optik ölçümler açısından oldukça bulanık olduklarından zordur. ER akışkanların durgun oldukları durumlarda, diğer elektrik sistemlerinde[43] ve onların manyetik analoglarında olduğu gibi, akışkan içerisindeki taneciklerin elektrik alan etkisiyle polarlanıp zincir oluşturarak assosiyasyona uğramaları beklenilmektedir. Bu durumun ER olayında ne derece önemli olduğu ise hala çözüm bekleyen bir sorudur[44].

Kullanışlı ER etkiler gösterebilen sistemlerin karakterizasyonun da bir takım güçlükler gözlenir. Öncelikle, ER etki çözücü ve tanecikler arasındaki büyük dielektrik farkı ile yakından ilgilidir. Dış elektrik alanlar etkisi altında, bu fark süspansiyon içerisinde homojen olmayan elektrik alanlar meydana getirir. Bu da ER akışkanı zincir şeklinde assosiyeye olmuş veya lif şeklini almış yapılara götürür. ER aktivite gösteren süspansiyonların viskoziteleri elektrik alanın artışıyla bağlı olarak artar. Bunun nedeni süspansiyon içerisindeki elektriksel

olarak uyarılmış tanecikler arasındaki etkileşimler ve hidrodinamik kuvvetlerdir.

4.3. Elektoreoloji olayını etkileyen faktörler

Elektoreoloji olayı ya sıvının akmaya karşı göstermiş olduğu direnç yada sıvının katıya dönüşümü şeklinde kendisini gösterir. Bu olayı etkileyen faktörlerden en önemlileri şunlardır. Alan kuvveti, alan frekansı, promoter, kayma hızı, sıcaklık ve sıvının bileşimidir.

4.3.1. Elektrik alan

Elektoreolojik akışkana elektrik alan uygulandığında partiküller iletkenliği sağlar ve zincir oluşumu veya lif yapısı gözlenir. Partiküllerin polarlanması sonucu gerçekleşen bu olay elektoreoloji olayı olarak ifade edilir. Bu durumda doğru akım kaynağı kullanılır. Elektrik alan kuvveti 0-10 kV arasında olmalıdır. Elektoreolojik akışkanlar bu davranışlarını elektrotlar arasına elektrik alan uygulandığında sergileyebilirler. Bu olay tersinir olup, elektrik alan uygulanınca akışkan katılaşır. Uygulama sonlanınca akışkan tekrar sıvı hale dönüşür.

Bir akışkana elektrik alan uygulanınca katılaşıyor ve yüksek kayma geriliminde bu katı halini muhafaza edebiliyorsa buna "Bingham" türü plastik davranış denir.

4.3.2. Kayma hızı

Viskoz akmada deformasyon kayma hızı ile kayma gerilimine bağlıdır. Kayma hızı, kayma gerilimi ile doğru orantılıdır. Bu orantının sabiti ise viskozite değerlerini verir. Eğer viskozite kayma hızından bağımsız ise sıvı "Newton yasasına uyan" (newtonian) veya "ideal" akışkan özelliği gösterir. Bazı durumlarda ise viskozite kayma hızındaki değişime bağlıdır. Pek çok

durumda kayma hızındaki artış ile viskozitenin azaldığı görülmüştür. Bu duruma “kayma incilmesi” veya geçici viskozite kaybı denir. Kayma hızındaki artış ile viskozitenin artış gösterdiği materyaller azda olsa vardır. Bu tür sıvılara da kayma kalınlaşması gösterenler yada dilatant akışkan denir.

4.3.3. Sıcaklık

Elektroreolojik akışkan kuru halde iken aktivite gösteriyorsa akışkanlığı sadece yağın viskozitesi ile sınırlıdır. Su veya başka bir aktivite sağlayıcı madde ile teşvik ediliyorsa bazı problemler söz konusudur. Örneğin su ile teşvik ediliyorsa, 70°C'nin üstünde suyun buhar basıncı artar ve kuruma olur. 0°C'nin altında uzama problemi aktivitelerin kaybolmasına neden olur. Sistem kuru halde aktivite gösteriyorsa bu sorunlar yaşanmaz. Sıcaklık arttıkça hem sulu hem de kuru halde aktivite gösteren akışkanlarda kayma gerilimi azalır. Su ile teşvik edilen kapalı sistemlerde buhar basıncı artmasından dolayı patlama olması söz konusudur.

4.3.4. Derişim

Elektroreolojik akışkanlar tek başlarına sıvı olmayıp bir yağ içinde dağılmış tozlar halinde bulunurlar. Yapılan bir çalışmada iyonik polimerizasyon tekniği ile sentezlenen[45] poli(t-bütil akrilat-*stat*-lityum akrilat)-blok-poliizopren kopolimerlerinin pentaeritrol heptanoat yalıtkan yağı içerisinde dispers edilmesiyle oluşan sistemin ER özellikleri incelenmiştir[46]. Kullanılan yağın poli(t-bütil akrilat-*stat*-lityum akrilat)[47] bloğu için kötü, poliizopren bloğu için ise iyi bir çözücü olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan yağların yalıtkan olması gerekir. Diğer parametreler ise elektroreolojik aktif tozların türü ve yağ içerisinde dağılacak miktardır. Yağ içerisinde dispers olmuş tozun miktarının ölçüsü de ϕ ile gösterilen tanecik hacim fraksiyonudur. Doğal olarak yağ içerisinde dispers olmuş taneciklerin elektroreolojik aktivitesi arttıkça kayma hızı azalır. Fakat bununda bir limiti vardır. Çok derişik olduğunda ise dispersiyon pasta halini alır ve kolloidal kararsızlık göstermeye başlar.

Elektrik alan kuvveti sıfır iken dahi katı halde bulunabilir. Elektrik alan yokken akış süresi kısa, elektrik alan varken akış süresi uzun olur.

ER davranış gösteren süspansiyonlar polar olmayan sıvılar içerisinde %5-50 hacim fraksiyonlarında polar olan katı tanecikleri içerebilirler. Kural olarak, tanecik hacim fraksiyonu arttıkça kuvvet transfer kapasiteleri artar. Fakat bununla birlikte yüksek hacim fraksiyonlarında çözeltinin doygunluğa eriştiği gözlenir[47,48]. Düşük elektrik alan kuvvetlerinde, süspansiyonların dielektrik sabitleri ve iletkenlikleri hacim fraksiyonlarına ve mevcut suyun miktarına bağlıdır[49-52]. Elektrik alan yokluğunda süspansiyonun viskozitesi genellikle poise(Pa.s)-santipoise(mPa.s) aralığındadır ve bütün kolloidal süspansiyonlarda olduğu gibi bu özellik süspansiyonun hacim fraksiyonuna ve assosiyasyon derecesine bağlıdır[53]. Elektrik alanın sıfır olduğu durumda süspansiyondan büyük bir elektoreolojik karşılık alabilmek için, derişimin çok yüksek olmadığı kararlı süspansiyona ihtiyaç vardır. Elektoreolojik akışkan hazırlamadaki güçlüklerden birisi de uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında kolloidal kararlılığın muhafaza edilebilmesidir.

Elektoreolojik süspansiyonlar içerisinde bulunan tanecikler genellikle küresel yapıdadırlar. Tanecik büyüklüğü dağılımı çok geniş veya çok dar olabilmektedir. Çeşitli tanecik büyüklüğü aralığını kapsayan çok iyi karakterize edilmiş model sistemlerin olmayışı nedeniyle tanecik büyüklüğü dağılımının elektoreolojik tepkiye etkisi üzerine ayrıntılı çalışmalar henüz yapılamamıştır. Küresel olmayan taneciklerde ER aktivite göstermektedir, fakat bunlar çok az sayıdaki çalışmalara konu olmuşlardır[54,55].

4.3.5. Promoter

Elektoreolojik tanecikler bir taraftan elektriksiz bozunmayı engellemek için dispersiyon ortamı olarak iletken olmayan sıvılara ihtiyaç gösterirken diğer taraftan çoğu zaman ER etkisini arttırmak veya bazı durumlarda ER etkisini gözleyebilmek için eser miktarda suya veya başka polar sıvılara ihtiyaç

gösterirler[56-60]. Bu polar sıvılara “Promoter” adı verilir. Bu sıvılar polarizasyonu sağlar ve akışkanı aktif hale getirir. ER akışkanlarda süspansiyon ortamının düşük iletkenliğe sahip olması gerekir. Süspansiyon ortamı olarak silisyum yağı, yemek yağı, gazyağı, mineral yağı ve halojenlenmiş hidrokarbonlar olmak üzere pek çok sıvılar kullanılmıştır. Bu düşük polariteli sıvıların bağıl dielektrik sabitleri 2-15 ve iletkenlikleri de 10^{-7} - 10^{-12} ohm⁻¹m⁻¹'dir. ER davranış sergileyen organik tanecikler ise un, mikro kristal yapıdaki selüloz, iyon değiştirici reçineler, ve sabunlardır. Uygulanan elektrik alanına büyük tepki gösterebilmek ve büyük miktarda elektoreoloji etkisi oluşturabilmek için organik taneciklerin oluşturduğu süspansiyonların pek çoğu süspansiyon ortamında küçük miktarlarda (ppm mertebesinde) suyun varlığına ihtiyaç gösterirler. Bununla birlikte, suyun varlığı süspansiyon ortamının iletkenliğini artırır ve ER sıvıların uygulama alanlarında güçlükler doğurur[61-65].

Bu durum ER akışkanların bazı potansiyel uygulama alanları için ciddi sınırlayıcı bir etkidir. Bu aşamada son zamanlarda sentezlenmiş olan bazı kuru, ER aktivite için eser miktarda suya ihtiyaç göstermeyen ER akışkanların istenen bütün özellikleri göstererek yaş ER aktivite için eser miktarda suya ihtiyaç gösteren akışkanların yerini alıp alamayacağı henüz açıklanabilmiş değildir[66-68].

4.4. Elektoreolojik akışkanların kullanım alanları

Elektoreolojik akışkanların hidrolik kontrol sıvıları olarak titreşen damperli sistemlerde, robotlarda ve otomotiv sanayiinde çok önemli potansiyel uygulama alanları vardır[69-74]. Bu konudaki patent literatür bir süre daha araştırma ve hesaplamalar yapıldıktan sonra yukarıdaki alanlarda ER akışkanlara ilginin daha da artacağını göstermektedir. Bu alandaki sınırlayıcı ana faktör hala bir bütün olarak çok iyi performans gösterebilecek ER akışkanların sentezlenememiş olmasıdır. Bazı uygulama alanlarında özellikle düşük sıfır-alan viskozitesine sahip ve yüksek randıman gösteren sıvılara

ihtiyaç vardır. Bu akışkanlarda aranan diğer bir özellik ise çökelek oluşturmaya karşı koloidal kararlılık gösterebilmeleri, artık bırakmamaları ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre kullanılabilecek kararlılıkta olabilmeleridir[70].

Winslow, yalıtkan yağlarda asılı duran taneciklerin üzerlerine uygulanan elektrik alan etkisi ile lif yapısı oluşturduklarını gözlemiştir[11]. Elektrotlar arasında mekanik olarak oluşan bu yapının tersinir olduğunu ifade etmiştir. Winslow, dielektrik sabiti yüksek olan taneciklerin uygun olduğunu ve tanecik hacim fraksiyonu %38'den fazla olan sistemlerde ER etkinin daha büyük olduğunu tartışmıştır. Bununla birlikte ER sıvıların potansiyel uygulama alanı olarak da araba debriyajlarını, frenlerini ve subablarını göstermiştir[75].



5. MATERYAL VE DENEYSEL KESİM

5.1. Deneyde kullanılan aletler

- A - Polimer sentez düzeneği (250 mL üç boyunlu pyreks balon, geri soğutucu, termometre, damlatma hunisi, su banyosu).
- B - Azot tüpü.
- C - Vakum pompası (Vac Ubrand RD).
- D - Vakum destilasyonu düzeneği.
- E - Vakum etüvü (Heraeus VT 5042 Ek).
- F - Elementel analiz cihazı (LECO-CHNS-9320 model).
- G - Ubbelohde viskozimetresi.
- H - Kronometre.
- I - Analitik terazi (± 0.0001 hassasiyetli, Gec-Avery).
- J - FTIR Spektrometresi (Mattson model-1000).
- K - NMR Spektrometresi (400 MHz Brooker 400 DPX Avonce).
- L - Güç kaynağı (0-10,5 kV arasında değişebilen ayarlı).
- M - Piring parmak elektrotlar.
- N - Dönmeli viskozimetre (Brookfield Rheometer DV+I).
- O - Dinamik ışık saçılımı spektrometresi (Malvern Mastersizer E, version 1.2b).

5.2. Deneyde kullanılan maddeler

Monomer : 2- akril amido 2-metil propan sülfonik asit , (AMPS), Merck firmasına ait analitik saflıkta olup temin edildiği şekilde kullanıldı.

Başlatıcı : Potasyum Persülfat, ($K_2S_2O_8$), saf suda kristallendirilip vakum etüvde kurutulduktan sonra kullanıldı.

Yağlar : Aldrich marka silikon, di oktil ftalat, (DOP), trioktil tri mellilat, (TOTM), ve mineral yağlar temin edildiği şekilde kullanıldı.

Diğer Kimyasal Maddeler : LiOH, distile su, Etanol, n-Oktan, Dimetil sülfoksit, (DMSO), NaOH, HCl, N₂, gliserin, sodyum lauril eter sülfat, di etanol amin.

5.3. Deneysel yöntem

5.3.1. Poli(AMPS) sentezi

1,5 g potasyum persülfat, 75 mL saf suda çözülüp, 80°C sabit sıcaklık, yağ banyosundaki üç boyunlu balona aktarıldı. Üzerine 75 mL saf suda çözülerek hazırlanmış 30 g AMPS'nin çözeltisi damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında, 80°C sabit sıcaklıkta 4 saat boyunca sürdürüldü. Bu süre sonunda elde edilen PAMPS-çözücü karışımının çözücüsü vakum sisteminde (freeze-drying) uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer vakum etüvde 2 gün süreyle düşük basınçta, 25°C'de kurutuldu. Karakterizasyon çalışmaları için hazır hale getirildi.

5.3.2. PAMPS'nin Lityum tuzuna dönüştürülmesi

Bir miktar PAMPS hassas terazide tartılıp suda çözüldü. %10 oranında LiOH ile muamele edildi. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer tuzu vakum etüvde 24 saat süre ile kurutuldu. Element analizi ile sonuçlar değerlendirildi.

5.3.3. Polimer karakterizasyonu

Elementel analizi

Numune bileşimi hakkında bilgi edinmek amacıyla numunelerin element analizi LECO-CHNS-9320 model element analiz cihazı ile TÜBİTAK Enstrümental Analiz laboratuvarlarında yapıldı.

FTIR spektrumu

AMPS KBr ile karıştırılıp hazırlanan karışımın FTIR spektrumu Mattson model-1000 FTIR Spektrofotometresinde kaydedildi. PAMPS'nin KBr ile karışma zorluğu nedeniyle dimetil sülfoksitte çözüldü ve NaCl disk üzerine damlatılarak FTIR spektrumu kaydedildi.

NMR spektrumu

AMPS ve PAMPS'nin molekül yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları TÜBİTAK enstrümental analiz laboratuvarlarında 400 MHz Brooker 400 DPX Avonce spektrometresinde D_2O çözücü kullanılarak kaydedildi.

Son grup analizi

Son grup analizi için 1,0487 g PAMPS 50 mL saf suda çözüldü. 0,1 M NaOH ile titre edildi. Titrasyon sonucunda harcanan NaOH miktarı tespit edildikten sonra aşağıdaki bağıntılarda yerine yazılarak polimerin ortalama molekül ağırlığı tespit edildi.

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{M_A (\text{NaOH}) \times V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}}{m_{\text{polimer}}} \quad (5.1.)$$

$$\overline{M}_n = \text{Asit sayısı} \times M_{\text{monomer}} \quad (5.2.)$$

Viskozite ölçümleri

PAMPS'nin viskozite ölçümleri $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'deki sabit sıcaklık banyosunda Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak belirlendi. Bu işlem için konsantrasyonu 1,00 g/dL, 0,83 g/dL, 0,72 g/dL ve 0,63 g/dL olan PAMPS çözeltileri hazırlandı. Önce saf çözücünün, daha sonra da hazırlanan polimer çözeltilerinin zamana karşı akış süreleri ölçülerek limit viskozite sayıları $[\eta]$ (intrinsik viskozite) grafiksel yöntemle bulundu.

5.3.4. PAMPS-Li tanecik büyüklüğünün ölçülmesi

PAMPS-Li'nin tanecik büyüklüğü, Malvern Mastersizer E, version 1.2b model dinamik ışık saçılımı cihazında Fraunhofer saçılması ile tayin edildi. Numune etil alkol içerisinde dağıtıldı, 20°C 'deki sabit sıcaklık banyosunda sürekli karıştırılarak ölçümler alındı. Toplanan veriler Malvern Software bilgisayar vasıtasıyla Fraunhofer kırılma teorisine göre değerlendirildi.

5.3.5. Süspansiyon hazırlanması

PAMPS-Li tuzu silikon, di oktil ftalat, (DOP), tri oktil tri mellilat, (TOTM) ve mineral yağlar içerisinde dispers edilerek kütlece %33, %25, %20, %15, %10, %5 (m/m) derişimler de süspansiyonları hazırlandı.

5.3.6. Süspansiyonların kolloidal kararlılığının belirlenmesi

PAMPS-Li'nin çeşitli derişimlerde(%33, %25, %20, %15, %10, %5), tüpler içerisinde süspansiyonları hazırlandı. Kolloidal kararlılıklarını gözlemek için oda sıcaklığında her bir derişimdeki süspansiyonda çökelme başlayıncaya kadar bekletildi. Her bir derişimdeki süspansiyonun kolloidal kararlılık süresi tespit edildi.

5.3.7. ER ölçümler

Akış ölçümleri

Süspansiyonlar paralel levha elektrotlar arasında elektrik alan uygulanmadan ve elektrik alan varlığında (dc 0-10500 V, 50 Hz ve her bir kademede 500 V artırılarak) akış süreleri ölçüldü. Elektrot boyutları elektrik alanın etkisini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle paralel levha elektrotlar arasındaki ölçümlerde elektrotlar arası mesafe 5 mm, elektrot genişliği 10 mm ve elektrotlar arasındaki madde yüksekliği 40 mm olacak şekilde ölçümler alındı.

Dönmeli viskozimetre ile ölçümler

Süspansiyonların ER aktivitesi üzerine derişim, kayma hızı, promoter ve elektrik alan etkisi dönmeli viskozimetre (Brookfield, DV-I+) ile incelendi. Bu amaçla çeşitli yalıtkan yağlarda, farklı derişimlerde(%33, %25, %20, %15, %10, %5 m/m) farklı kayma hızlarında ($\gamma = 0,8-20,1 \text{ s}^{-1}$) ve çeşitli elektrik alan kuvvetlerinde (0-10,5 kV) seri ölçümler yapıldı.

ER aktiviteye sıcaklığın etkisinin araştırılması

Belirli derişimlerde hazırlanan süspansiyonların oda sıcaklığında ve 80°C sıcaklıktaki ER aktiviteleri farklı kayma hızlarında dönmeli viskozimetre de incelendi.

ER aktiviteye promoter etkisinin araştırılması

Belirli derişimlerde süspansiyonların ER aktivitesi üzerine çeşitli promoterlerin (Gliserin, Sodyum lauril eter sülfat, Di etanol amin, Etanol ve saf su) etkisi dönmeli viskozimetre ile çeşitli kayma hızlarında ($\gamma = 0,8-20,1 \text{ s}^{-1}$) ve çeşitli elektrik alan kuvvetleri (0-10,5 KV) altında incelendi.

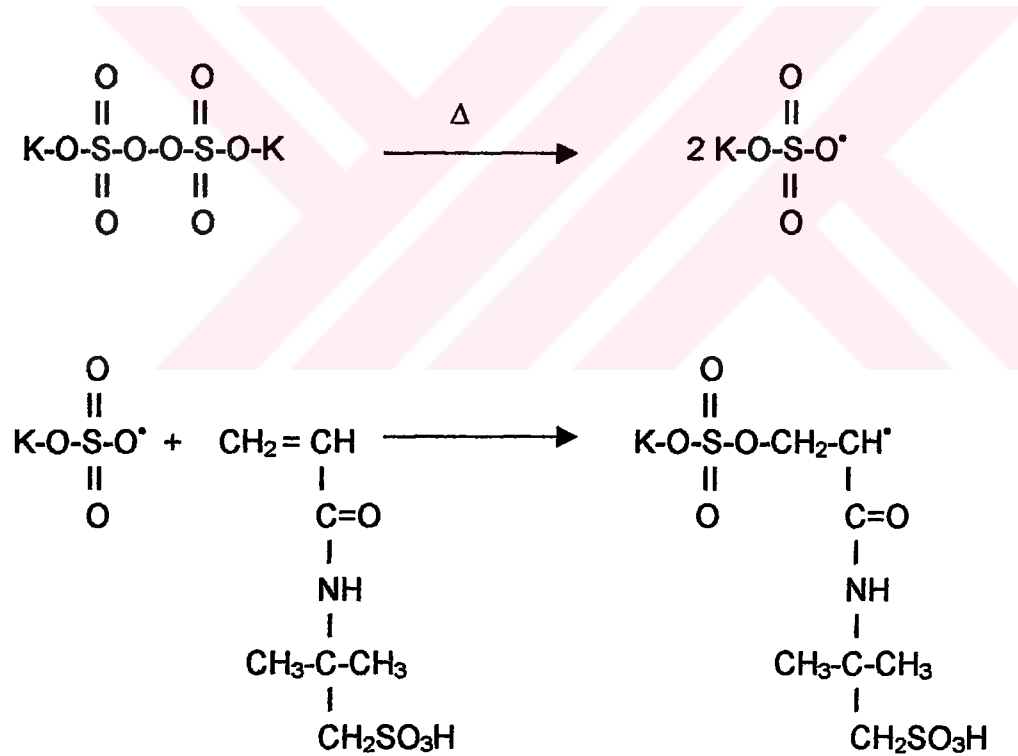
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada PAMPS'nin sentezi, karakterizasyonu ve elektoreolojik özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirildi. ER aktivite üzerine kayma hızı, derişim, sıcaklık, promoter ve elektrik alan kuvvetinin etkileri araştırıldı.

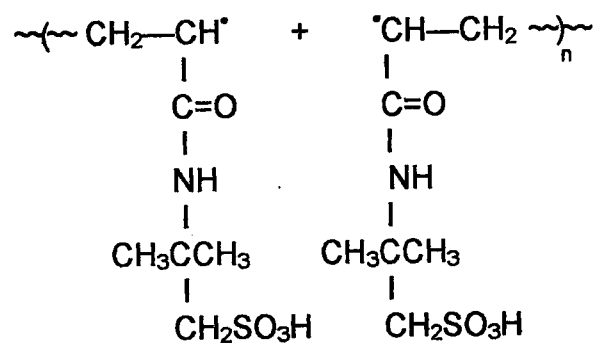
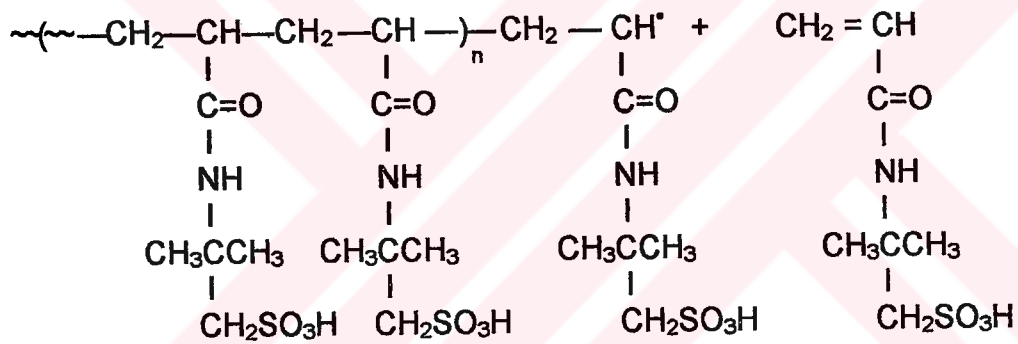
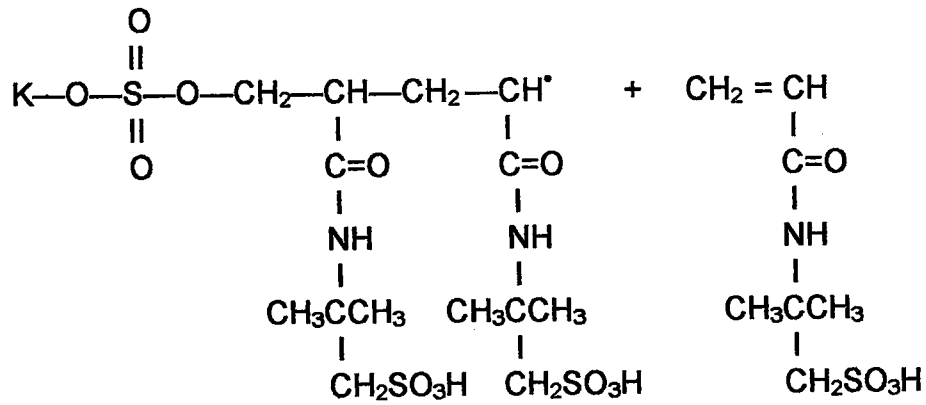
6.1. PAMPS'nin sentezi

PAMPS'nin radikalik mekanizma ile polimerleşmesi aşağıdaki basamaklarda gerçekleştirildi.

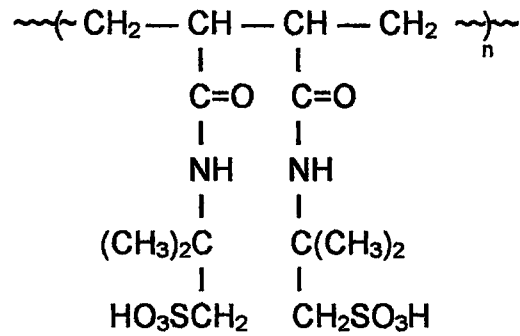
Başlama basamağı;



Çoğalma basamağı;

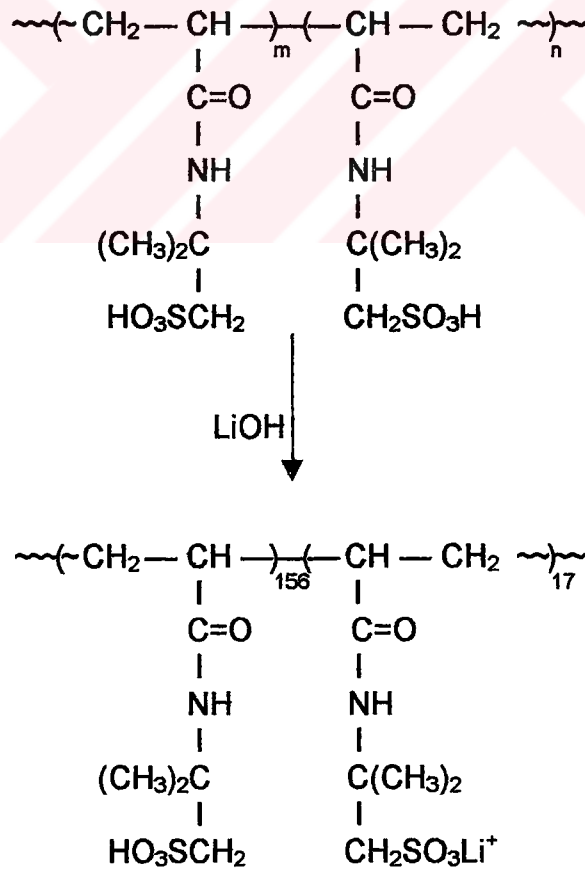


Sonlanma basamağı;



6.2. PAMPS-Li tuzu

Elde edilen polimer hidroliz tepkimesine uğratılarak bir miktar LiOH ile muamele edildi. Oluşan tuzun mekanizması şöyledir;



6.3. PAMPS'nin karakterizasyonu

6.3.1. PAMPS'nin element analizi

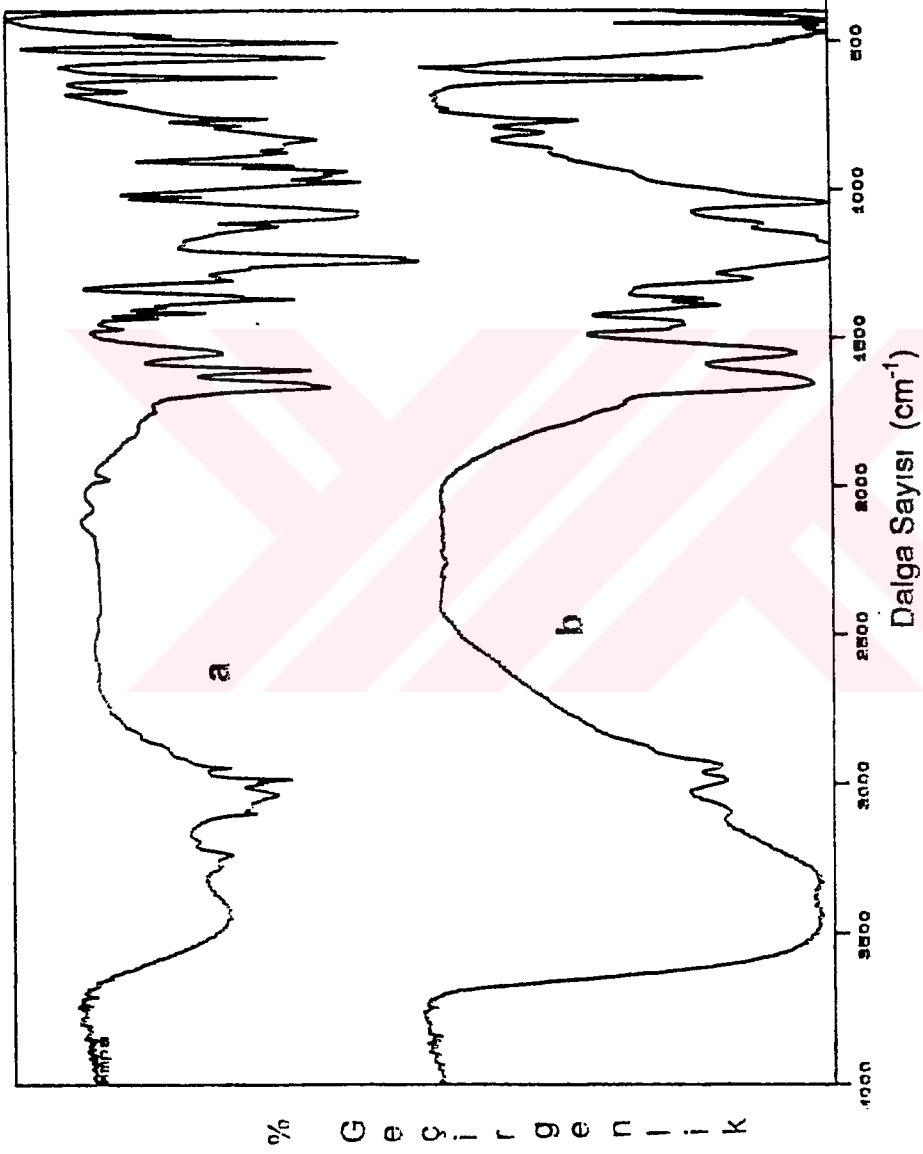
Elde edilen PAMPS'nin elementel analiz sonuçları Çizelge 6.1.'de verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda PAMPS'nin % 10 oranında hidroliz olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 6.1. PAMPS'nin elementel analiz sonuçları.

	%C	%H	%O	%N	%S
Teorik değ.	40,60 ± 0,1	6,28 ± 0,1	30,92 ± 0,2	6,76 ± 0,1	15,44 ± 0,1
Deneysel değ.	39,78 ± 0,2	6,24 ± 0,2	30,30 ± 0,2	6,62 ± 0,1	15,13 ± 0,1

6.3.2. FTIR spektrumunun değerlendirilmesi

Şekil 6.1. (a) ve (b)'de AMPS ve PAMPS'nin FTIR spektrumu görülmektedir. Görüldüğü gibi 3400-3300 cm^{-1} 'deki bant N-H gerilme titreşimlerine, 3040 cm^{-1} 'deki pik vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 1550 cm^{-1} 'deki N-H piki eğilme titreşimlerine, 1410 cm^{-1} 'deki C-N piki ise alifatik titreşimlerine, 1210-1150 cm^{-1} 'deki pik S=O gerilme titreşimlerine, 1650 cm^{-1} 'deki pik C=O gerilme titreşimlerine, 3040-3010 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme titreşimlerine, 1645 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimlerine, 3570-3450 cm^{-1} 'deki yayvan pik ise -OH gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. PAMPS'nin FTIR spektrumunda (b) polimerizasyon sonucu ise 3040 cm^{-1} 'deki vinilik $-\text{CH}=\text{CH}_2$ bandının kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca C=C gerilmesinin kaybolduğu, 1650 cm^{-1} 'deki C=O gerilmesinin ve 1550 cm^{-1} 'deki N-H pikinin daha yayvan bir hale geldiği görülmektedir.



Şekil 6.1. (a) AMPS'nin FTIR spektrumu.

(b) PAMPS'nin FTIR spektrumu.

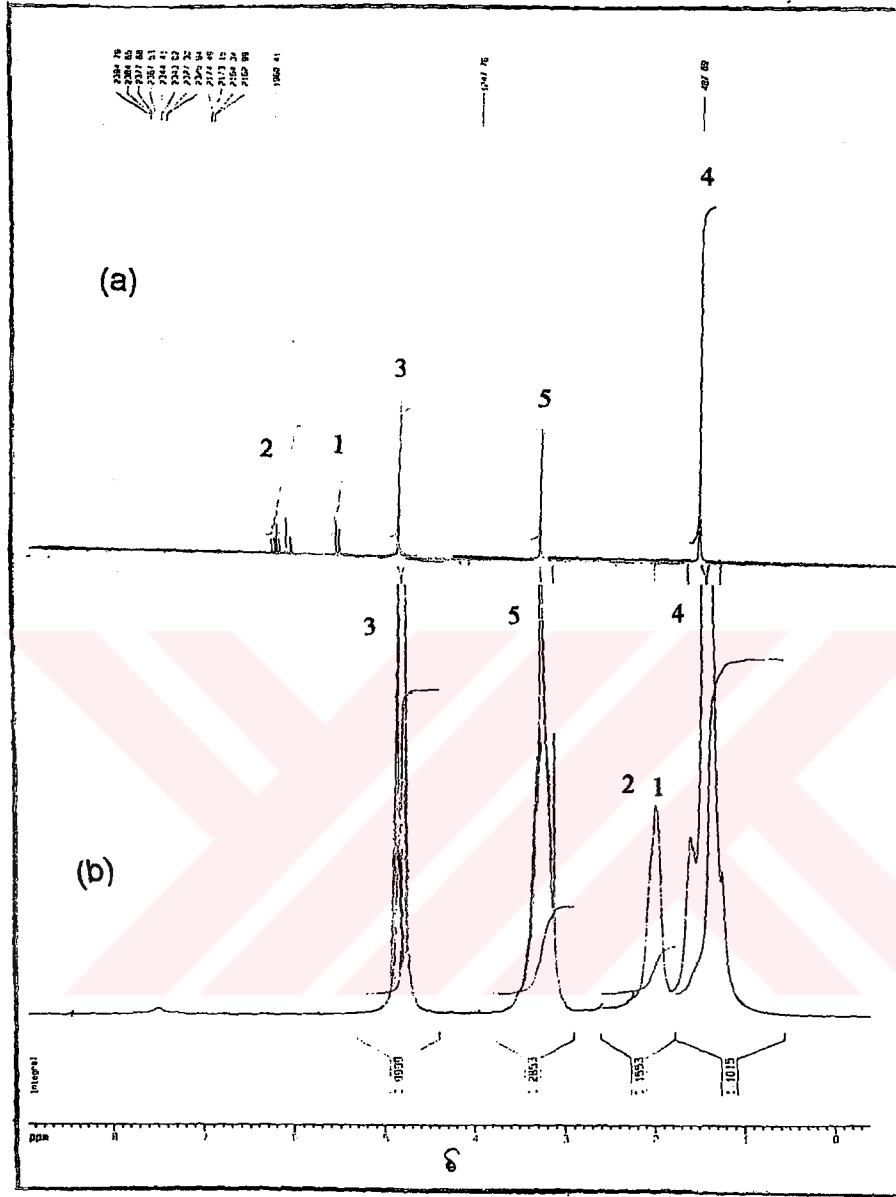
6.3.3. PAMPS'nin ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

AMPS ve PAMPS'nin ^1H NMR spektrumları Şekil 6.2. (a ve b)'de görülmektedir. AMPS 4,9 ppm'de $\text{C}-\text{NH}-\text{C}$ için bir singlet, 3,1 ppm'de $\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ için bir singlet, 1,2 ppm'de $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ eşdeğer protonları için şiddetli bir singlet verir. Ayrıca 5,8-6,0 ppm'de görülen altı tane adsorpsiyon bantları $\text{CH}_2=\text{CH}-$ farklı stereo kimyasından dolayı dubletin dubletini verir. 5.4 ppm'de $\text{CH}_2=\text{CH}-$ dublet verdiği görülmektedir. SO_3H protonu ise çoğu zaman spektrumdan anlaşılmaz.

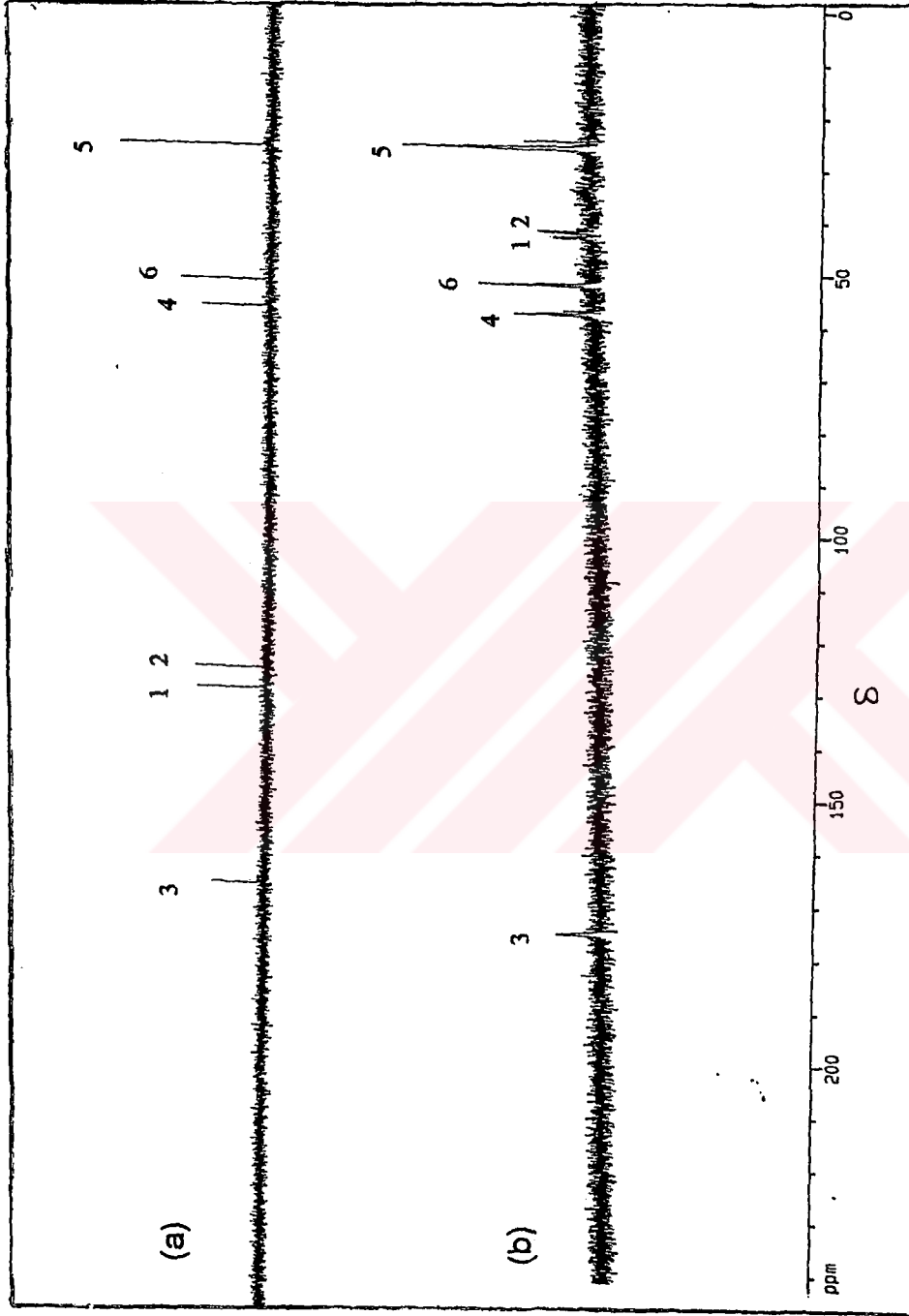
PAMPS'nin spektrumunda ise sırasıyla tekrarlanan birimler sonucu eğrilerin alanlarında artışlar meydana gelmiştir. Bunun sonucunda vinilik $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ yapısının pikleri sırasıyla 2,0 ppm ve 3,1 ppm değerine kaymıştır.

AMPS ve PAMPS'nin ^{13}C NMR spektrumları ise Şekil 6.3.(a ve b)'de görülmektedir. AMPS'nin yapısında 7 karbon olmasına karşın iki eşdeğer karbon olduğundan spektrumda 6 tane bant görülmektedir. $-\text{C}=\text{O}$ karbonu 168 ppm'de, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ karbonları sırasıyla 131 ppm ve 127 ppm'de, $-\text{C}-$ karbonu 57 ppm'de $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ karbonu 52 ppm'de ve $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ karbonları 26 ppm'de, bant verdiği spektrumda görülmektedir.

PAMPS'nin polimerizasyon neticesinde elde edilen ^{13}C NMR spektrumunda ise AMPS'de görülen 131 ve 127 ppm'deki $\text{CH}_2=\text{CH}-$ karbon piklerinin kaybolduğu görülmektedir. Ancak bu bantların daha yüksek alana kaydığı ve 42-46 ppm'de yayvan olarak çıktığı görülmektedir. Ayrıca bantların alanlarının arttığı spektrumdan anlaşılmaktadır.



Şekil 6.2. AMPS ve PAMPS'nin ^1H NMR spektrumları.
 (a) AMPS'nin ^1H NMR spektrumu.
 (b) PAMPS'nin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6.3. AMPS ve PAMPS'nin ^{13}C NMR spektrumları.
(a) AMPS'nin ^{13}C NMR spektrumu.
(b) PAMPS'nin ^{13}C NMR spektrumu.

6.3.4. PAMPS'nin son grup analizi ile molekül ağırlığı tayini

1.0482 g PAMPS analitik hassasiyette tartıldı. 250 mL'lik bir erlene alınan polimer 50 mL saf suda çözüldü. Ortama 1 damla fenolftalein ilave edildi. Elde edilen çözelti 0,1 M NaOH ile titre edildi. Titrasyon ortamın rengi kırmızıdan renksiz döñünceye kadar devam ettirildi. Harcanan NaOH miktarı kaydedildi. Harcanan NaOH'in mol sayısı ortamdaki polimerin asit sayısına eşdeğer olduğundan elde edilen bulgular bağıntı (6.1.) ve (6.2.)'de yerlerine yazılarak polimerin molekül ağırlığı son grup analizinden tespit edildi. Titrasyon işlemi sonucunda asit sayısı 173,55 ve polimerin ortalama molekül ağırlığı ise yaklaşık 36 000 g/mol olarak tespit edildi. Elde edilen bu değerin viskozimetrik molekül ağırlığı tayin metodunda bulunan değere uygun olduğu görüldü.

$$\text{Polimerin Asit Sayısı} = \frac{M_{A(\text{NaOH})} \times V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}}{m_{\text{polimer}}} \quad (6.1.)$$

$$\overline{M}_n = \text{Asit sayısı} \times M_{A(\text{monomer})} \quad (6.2.)$$

Bu konudaki çalışmalar literatürde mevcut olup sonuçlar literatürle karşılaştırıldı ve uygunluk içerisinde olduğu görüldü[75].

6.3.5. PAMPS'nin intrinsik viskozite yardımıyla molekül ağırlığı tayini

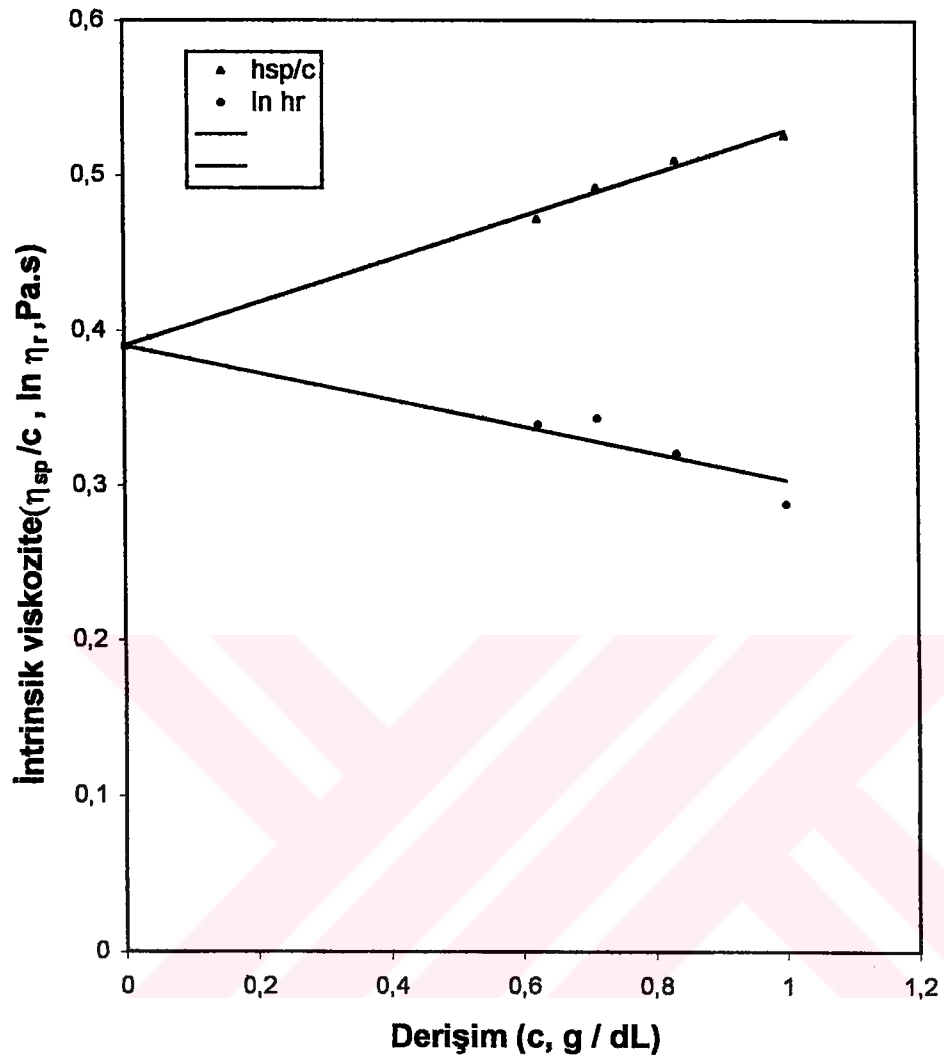
0,25 g PAMPS 25 mL suda çözüldü. Elde edilen çözelti Ubbelohde viskozimetresi ile $25^{\circ}\text{C} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ 'de sabit sıcaklıkta ölçüldü. PAMPS'nin farklı derişimlerde elde edilen akış sürelerinden viskozite değerleri hesaplandı. Elde edilen bu değerler $\ln \eta_r$ veya η_{sp}/c 'ye karşı c (g/dL) olarak grafiğe geçirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.5.'de gösterildi.

$\ln \eta_r$ ve η_{sp}/c eğrilerinin Y eksenini kesim noktası intrinsik viskozite değerini vermektedir. Bu değer 0,39 olarak belirlendi. Polimer Hand Book'tan bulunan çözücünün sıcaklığa bağlı K ve α sabitleri olan $1,53 \times 10^{-4}$ ve 0,75 değerleri 6.3.'te verilen Mark-Houwink bağıntısında yerine yazıldı.

$$[\eta] = K \overline{M}^{\alpha}_v \quad (6.3.)$$

Viskozimetrik yöntemle PAMPS'nin ortalama molekül ağırlığı 35 000 g/mol hesaplandı.

Elde edilen ortalama molekül ağırlığı değerinin son grup analizi ile belirlenen 36 000 g/mol değerine oldukça yakın olduğu tespit edildi.



Şekil 6.4. İntersik viskozite-derişim grafiğı. T= 25 ± 0,01°C. 25 mL saf su, Ubbelohde viskozimetresinde ölçüldü.

6.4. PAMPS-Li'nin karakterizasyonu

6.4.1. PAMPS-Li tuzunun element analizi

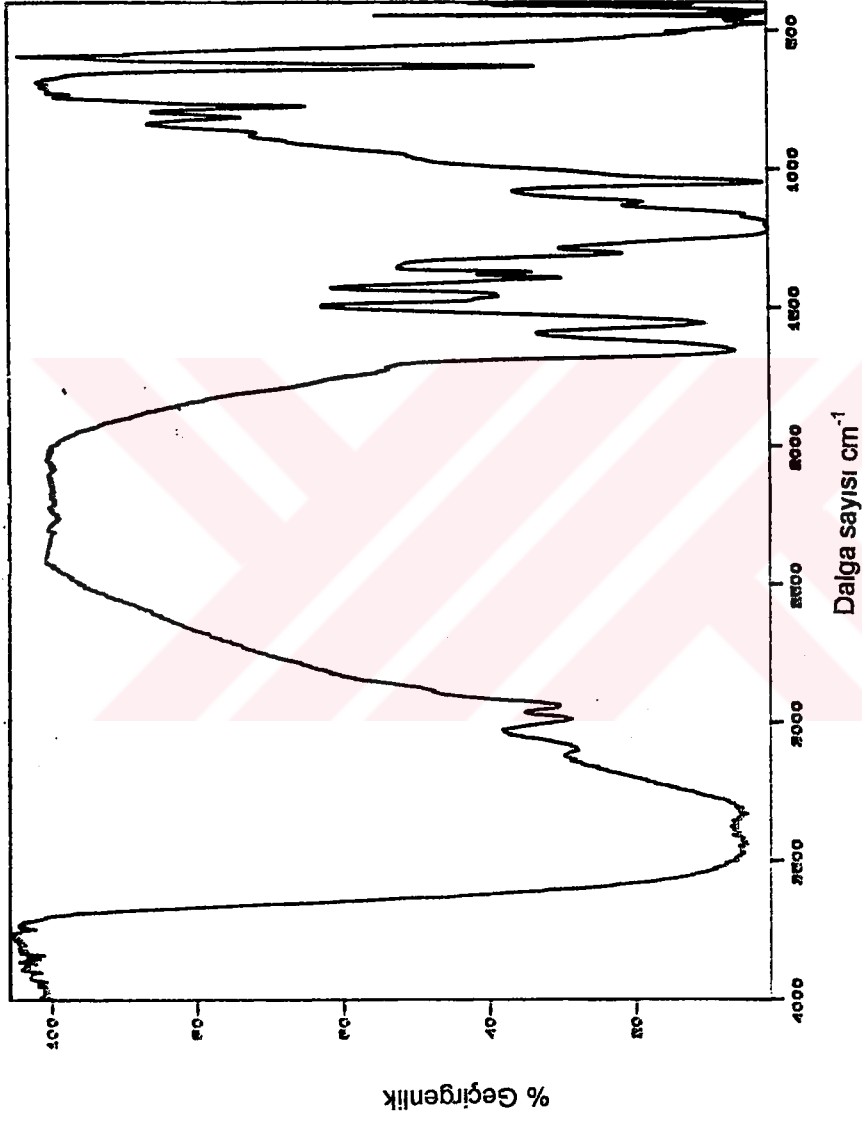
Elde edilen PAMPS-Li tuzunun elementel analiz sonuçları Çizelge 6.2.'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. PAMPS-Li'nin elementel analiz sonuçları.

	%C	%H	%O	%N	%S	% Li
Teorik	38,06 ± 0,1	5,81 ± 0,1	29,21 ± 0,2	6,05 ± 0,1	13,85 ± 0,1	0,15 ± 0,1
Deneysel	37,29 ± 0,3	5,69 ± 0,3	28,62 ± 0,3	5,93 ± 0,3	13,57 ± 0,2	0,14 ± 0,2

6.4.2. PAMPS-Li tuzunun FTIR spektrumu

Şekil 6.5.'de PAMPS-Li tuzunun FTIR spektrumu görülmektedir. Görüldüğü gibi 3400-3300 cm^{-1} 'deki bant N-H gerilme titreşimlerine, 1550 cm^{-1} 'deki pik N-H eğilme titreşimlerine, 1410 cm^{-1} 'deki pik ise C-N alifatik titreşimlerine, 1210-1150 cm^{-1} 'deki pik S=O gerilme titreşimlerine, 1650 cm^{-1} 'deki pik C=O gerilme titreşimlerine, 3040-3010 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme titreşimlerine, 1645 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimlerine, 3570-3450 cm^{-1} 'deki yayvan pik ise -OH gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. PAMPS-Li'nin FTIR spektrumunda -OH bandının daha yayvan hale geldiği görülmektedir.



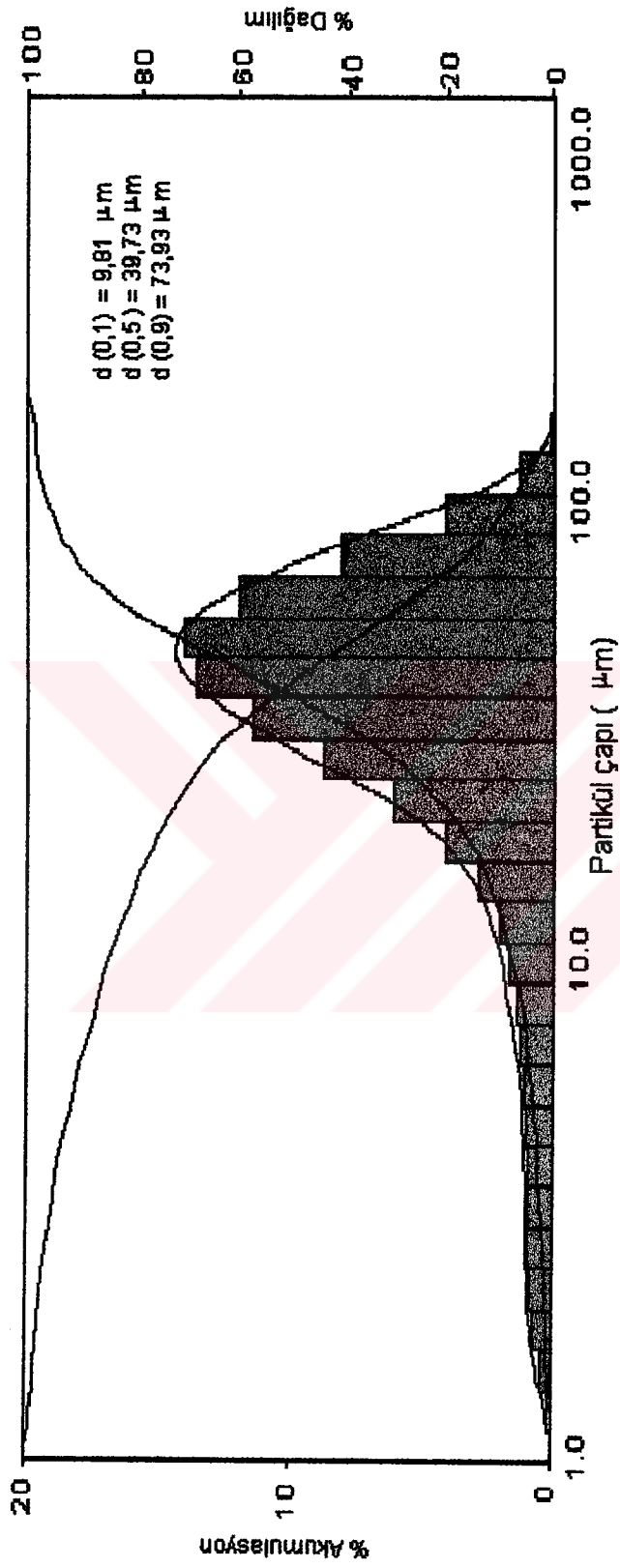
Şekil 6.5. PAMPS-Li'nin FTIR spektrumu

6.4.3. PAMPS-Li'nin Dinamik ışık saçılımı yöntemi ile partikül büyüklüğü tayini

Elektroreolojik çalışmalarda partikül büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. Elektroreolojik etkinin partiküller arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu etkileşimler sonucunda partiküller zincir yapısı oluştururlar. Bu yapının yerçekimine karşı dayanıklı olabilmesi için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilmektedir.

Bu çalışmada en yüksek elektroreolojik aktiviteyi elde etmek amacıyla partikül boyutunun küçük olması tercih edildi. Öncelikle cihazın hücrelerine bir miktar etil alkol konuldu ve cihaz (Malvern Mastersizer E, v.1.2b) gerekli ölçümler için hazır hale getirildi. Optimum partikül dağılımını sağlamak amacıyla bir miktar PAMPS-Li hücre içerisindeki alkolde dispers edildi. Hücre cihaz içerisine yerleştirildi ve sonuçlar bilgisayara aktarıldı.

Elde edilen histogram Şekil(6.6.)'da görülmektedir. Bu verilerden, PAMPS-Li'nin ortalama ($d(0,5)$) 39,73 μm tanecik büyüklüğüne sahip olduğu görüldü. Bu büyüklükte koloidal tanecik boyutu aralığına (1-1000 nm arası) tekabül ettiğinden ER çalışmaları için uygun olduğu tespit edildi ve ER çalışmalarda kullanıldı.



Şekil 6.6. PAMPS-Li tuzunun partikül büyüklüğü dağılımı diyagramı.

6.4.4. Süspansiyonların kolloidal kararlılıkları

Çeşitli derişimlerde (%33,%25,%20,%15,%10,%5,m/m), ve çeşitli yağlar (silikon yağı, mineral yağı, di oktil ftalat, tri oktil tri mellilat), içerisinde hazırlanan PAMPS-Li tuzunun süspansiyonlarının kolloidal kararlılıkları tespit edilmiş ve ilk tanecik çökelmesinin başladığı ana kadar geçen süreler Çizelge 6.3.de verilmiştir.

Çizelge 6.3. PAMPS-Li süspansiyonlarının kolloidal kararlılık sonuçları, T=25°C.

Yağlar	%33	%25	%20	%15	%10	%5
Silikon	18 gün	29 gün	41 gün	52 gün	55 gün	60 gün
Mineral	10 gün	17 gün	21 gün	25 gün	30 gün	45 gün
TOTM	2 gün	4 gün	5 gün	7 gün	9 gün	10 gün
DOP	1 gün	2 gün	4 gün	5 gün	6 gün	8 gün

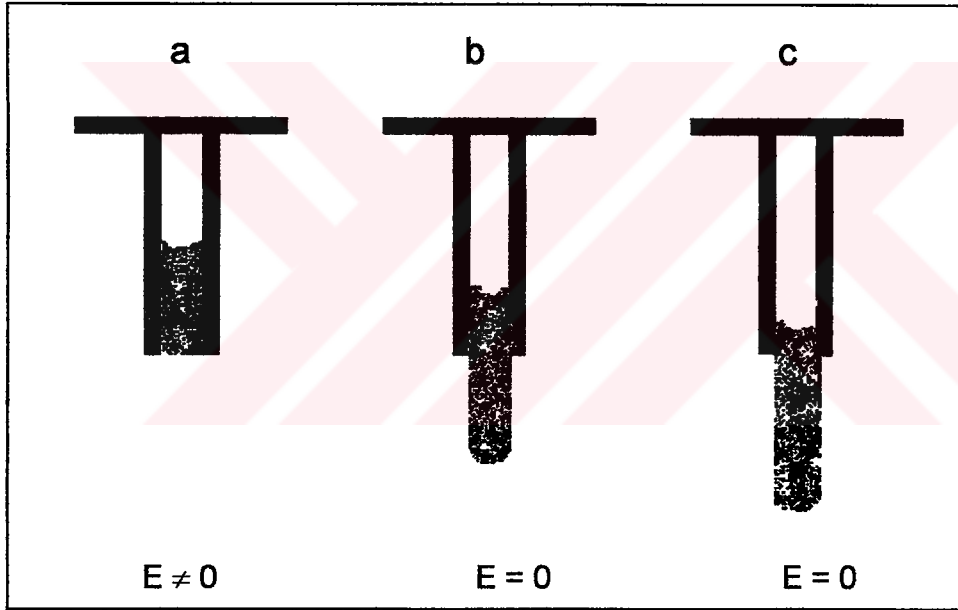
Çizelge 6.3.'de görüldüğü gibi, % derişim arttıkça, bütün yağlar içerisinde kolloidal kararsızlık artmaktadır.

En kararlı süspansiyon, %5 (m/m) derişimde silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonlarda elde edildi. Burada en kararlı süspansiyonu oluşturduğu gözlenen %5'lik silikon yağda hazırlanan kolloidal dispersiyon, elektoreolojik aktiviteye sıcaklığın etkisi ve promoterin etkisi çalışmalarında da kullanıldı.

6.5. Elektoreolojik (ER) çalışmalar

6.5.1. Paralel plaka levhalar ile yapılan çalışmalar

PAMPS-Li'nin paralel plaka levhalarda akış ölçümleri 25°C'de yapıldı. Paralel plaka levhalar arasında bir akışkanın durumu Şekil 6.7.'de şematik olarak görülmektedir. Şekil 6.7.'de görüldüğü gibi elektrotlar arasına elektrik alan uygulandığında akışkan katı bir hal almakta, elektrik alan uzaklaştırıldığında ise, ER akışkan Newton yasasına uygun olarak elektrotlar arasından akmaktadır[88].

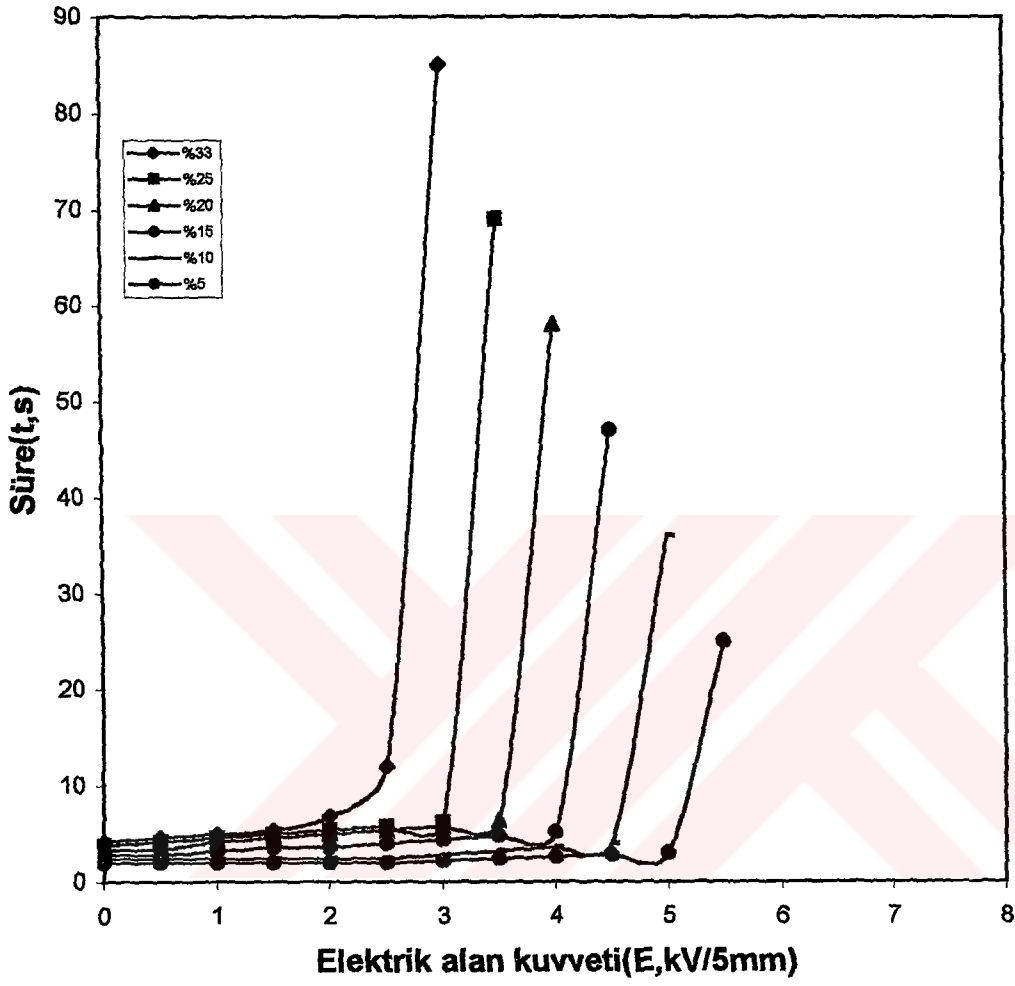


Şekil 6.7. ER sıvıların akış davranışları üzerine d.c. elektrik alanının etkisini incelemek için kullanılan düzenek. (a) yüksek elektrik alan uygulandığında sıvı akmaya karşı direnç göstermektedir; (b) ve (c) elektrik alanı uygulanmadığında sıvının akışını göstermektedir.

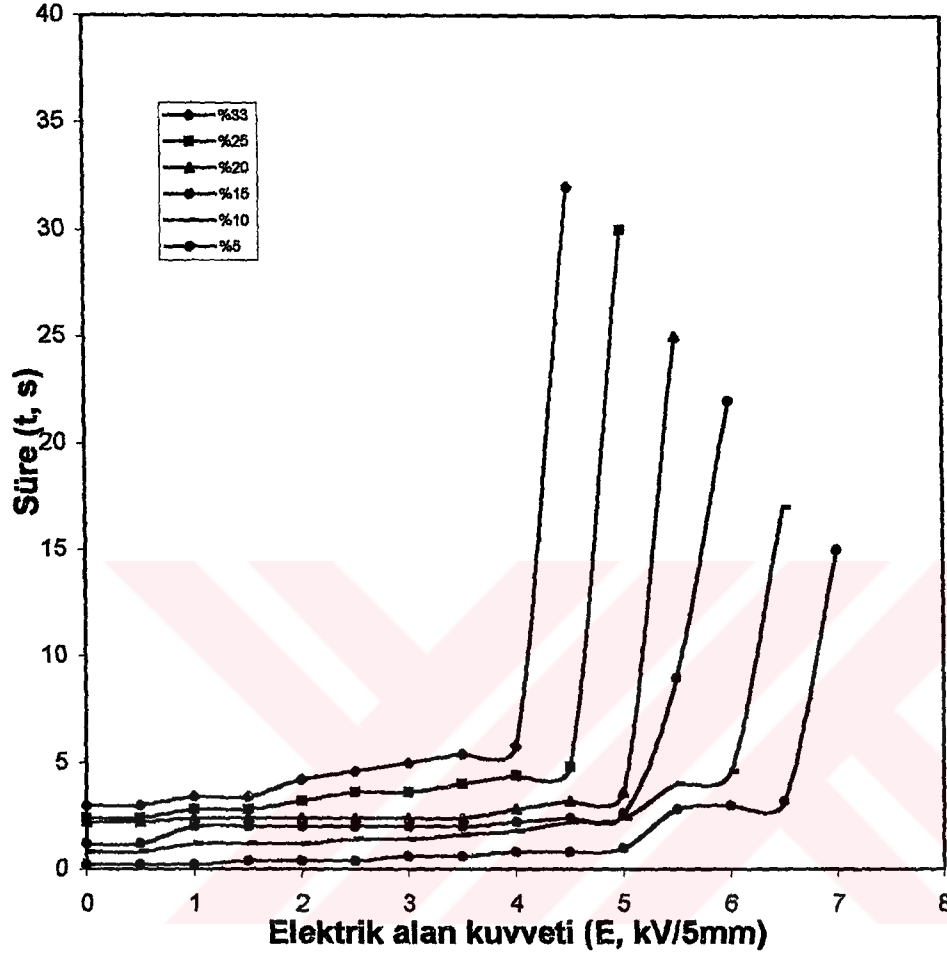
Yapılan bu çalışmada farklı derişimlerde (%33, %25, %20, %15, %10, %5, m/m) ve farklı yalıtkan yağlarda (silikon yağı, mineral yağı, di oktil ftalat, tri oktil tri mellilat) hazırlanmış süspansiyonlar üzerine elektrik alanın etkisi incelenmiştir. Elektrik alanın etkisi en belirgin olarak Şekil 6.8. ve Şekil 6.10. da görölmektedir. Şekil 6.8. de silikon yağında dispers edilmiş PAMPS-Li'nin farklı derişimlerde hazırlanan süspansiyonlarının elektrik alan etkisinde akış süreleri diyagramı görölmektedir. Şekil 6.10. da ise PAMPS-Li'nin mineral yağda dispers edilmiş farklı derişimlerde hazırlanan süspansiyonlarının elektrik alan etkisinde akış süreleri diyagramı görölmektedir. Şekil 6.9. ve Şekil 6.11. da ise sırasıyla di oktil ftalat ve tri oktil tri mellilate yalıtkan yağlarında dispers edilmiş PAMPS-Li'nin farklı derişimlerde hazırlanan süspansiyonlarının elektrik alan etkisinde akış süreleri diyagramı görölmektedir.

Bu diyagramlardan da göröleceğı gibi PAMPS-Li tuzunun çeşitli derişim ve yağlardaki akış sürelerinde önce çok küçük artışlar gözlenirken, eşik enerjisinden sonra her bir derişimin akış süresinde ani bir artış meydana geldiğı görölmektedir. Grafiklerde görölen akış süreleri maksimum akış süreleri olup bunlara karşılık gelen alan kuvvetlerinin üzerindeki gerilimlerde köprü oluşumu meydana gelmekte ve akış tamamen durmaktadır. Bu durum silikon yağı ve mineral yağda daha belirgin olarak kendini gösterir. Bunun nedeni silikon yağı ve mineral yağının düşük viskoziteye sahip olmalarıdır. Bunun yanında elektrik alan etkisi altında oluşan zincir yapısının düşük viskoziteli yağlarda uzun süre bozunmadan kaldığı tespit edilmiştir.

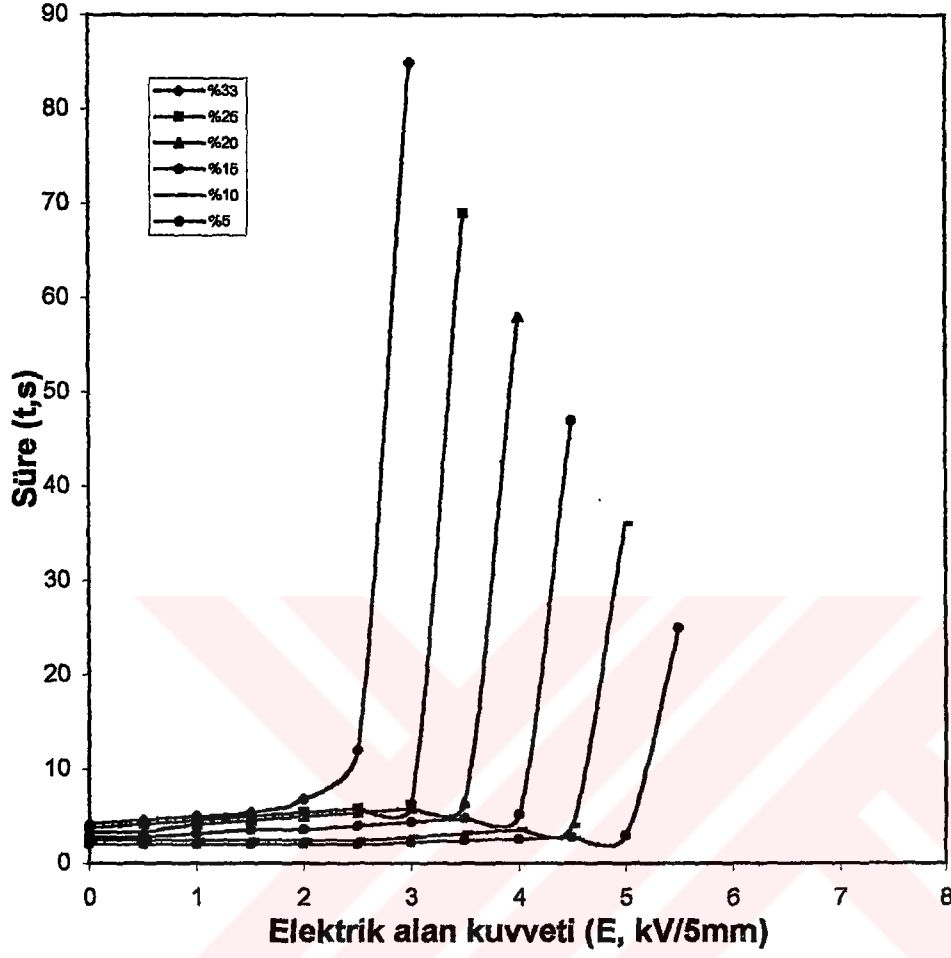
En düşük akış süresi %5 (m/m) derişimde di oktil ftalat yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonda gözlemlendi. En yüksek akış süresi ise %33 (m/m) silikon yağ içerisinde belirlendi. Optimize edilen bu yağ ve derişim, sıcaklığın ve promoterin ER aktiviteye etkisi çalışmalarında kullanıldı.



Şekil 6.8. PAMPS-Li'nin akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. $c = \%33, \%25, \%20, \%15, \%10, \%5$ (m/m). Dispersiyon ortamı: Silikon yağı, $T = 25^{\circ}\text{C}$.



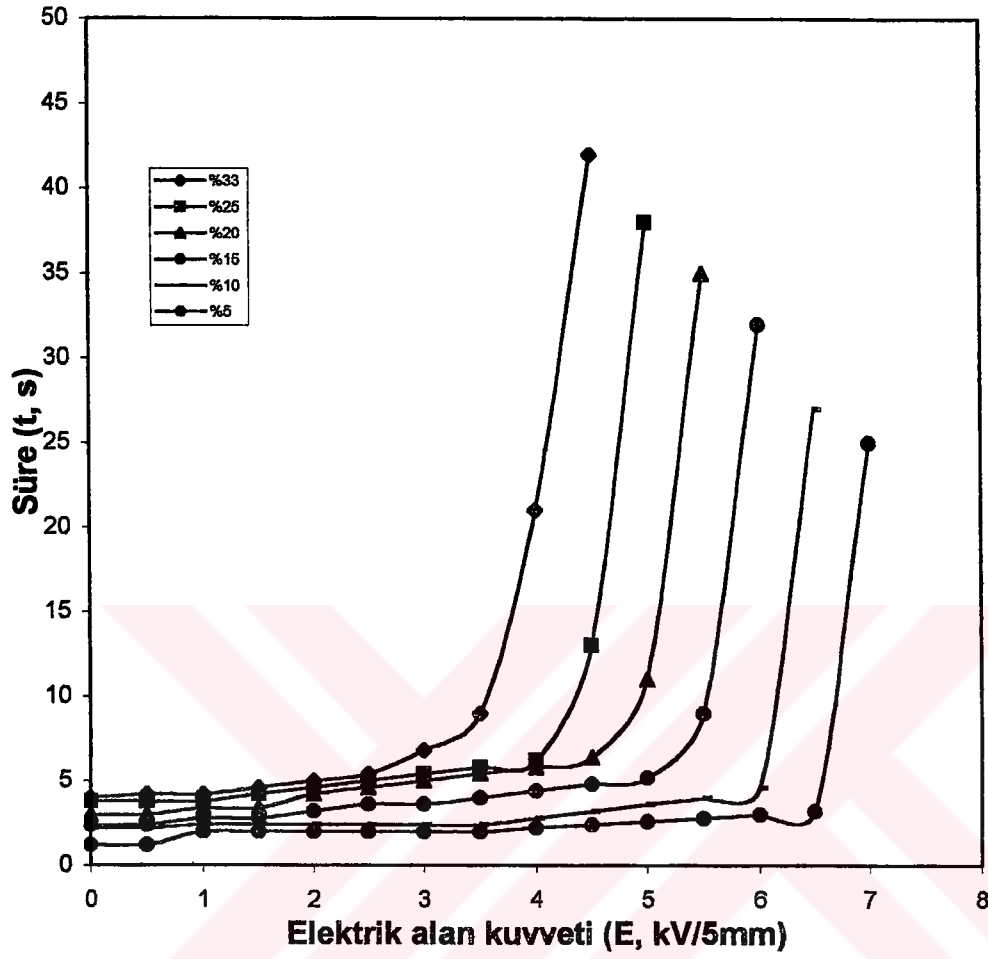
Şekil 6.9. PAMPS-Li'nin akış süresinin elektrik alan ile değişimi.
 $c = \%33, \%25, \%20, \%15, \%10, \%5$ (m/m).
 Dispersiyon ortamı: Di oktil ftalat , $T = 25^{\circ}\text{C}$.



Şekil 6.10. PAMPS-Li'nin akış süresinin elektrik alan ile değişimi.

$c = \%33, \%25, \%20, \%15, \%10, \%5$ (m/m).

Dispersiyon ortamı:Mineral yağı , $T = 25^{\circ}\text{C}$.



Şekil 6.11. PAMPS-Li'nin akış süresinin elektrik alan ile değişimi.

c = %33, %25, %20, %15, %10, %5 (m/m).

Dispersiyon ortamı: Tri oktil tri mellilat yağı , T = 25°C.

6.5.2. Dönmeli viskozimetre ile ölçümler

Derişimin viskozite üzerine etkisi

Şekil 6.12., 6.13., 6.14. ve 6.15.'te PAMPS-Li tuzunun çeşitli derişimlerde hazırlanan sırasıyla silikon, mineral, di oktil ftalat ve tri oktil tri mellilat yağları içerisinde farklı kayma hızlarındaki (1-20 s⁻¹) viskozite-derişim grafikleri görölmektedir. Grafiklerde görüldüğü gibi kayma hızının değıştirilmesi ile en yüksek viskozite değerlerine %33 derişimde erişilmektedir. Viskozitenin derişimle yükselme eğilimi parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Elektrik alan ile polarizasyon kuvvetleri arasında (6.4.) bağıntısı geçerlidir[76,78].

$$F = \frac{6 \cdot \epsilon^2 \cdot r^6 \cdot E^2}{\rho^4} \quad (6.4.)$$

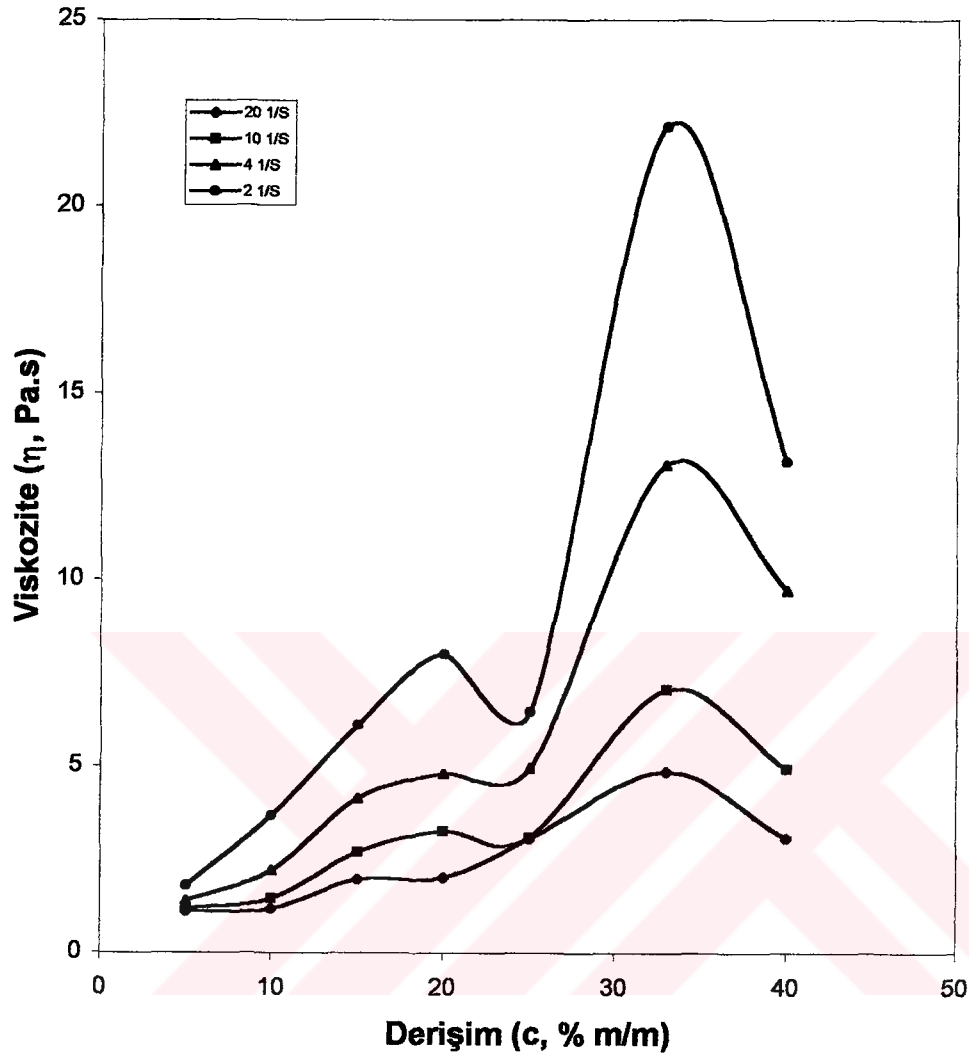
Bu eşitlikte ϵ : parçacıkların dielektrik sabiti, E : elektrik alan kuvveti, r : parçacık yarıçapı, ρ : parçacıklar arası mesafeyi göstermektedir.

Bu eşitliğe göre parçacıklar arası mesafenin azalması ile (derişimin artmasıyla) parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinin etkisi artmakta ve süspansiyonun viskozitesi de bu derişim artışına paralel olarak artmaktadır. Ancak parçacık derişimi %33'ün üstüne çıktığında viskozitede bir azalma görölmektedir(Şekil 6.12). Bunun nedeni yüksek derişimde parçacıkların birbirine yakın olması ve parçacıklar arasındaki elektriksel çift tabakanın örtüşmesidir. Bu durumda parçacıklar arası etkileşim azalmakta ve neticede elektoreolojik etki azalmaktadır.

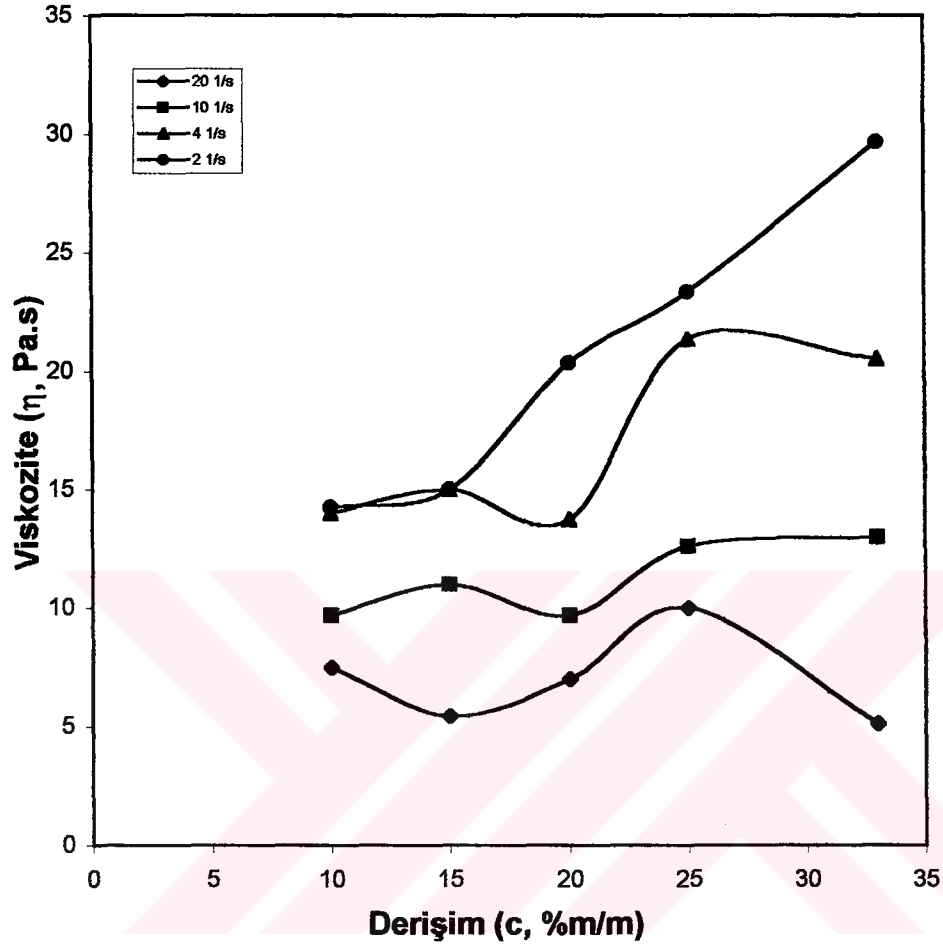
Şekil 6.12-6.15'de görüldüğü gibi 4 tür yağ içerisinde hazırlanan süspansiyonların hepsinde de kayma hızı arttıkça, viskozite azalma

göstermiştir. Çalışılan 4 tür yağ içerisinde düşük kayma hızında en yüksek viskozite %33 (m/m) derişimde mineral yağ içerisinde hazırlanan süspansiyonda $E=3,5$ kV/5mm elektrik alan kuvveti altında gözlenmiştir. Bu durumda PAMPS-Li'nin yalıtkan yağlar içerisindeki süspansiyonlarının kayma incelmesi gösterdiğini belirtmektedir. Bu durum literatürdeki kayma incelmesi gösteren akışkanların davranışlarıyla uygunluk içerisinde[77-81].

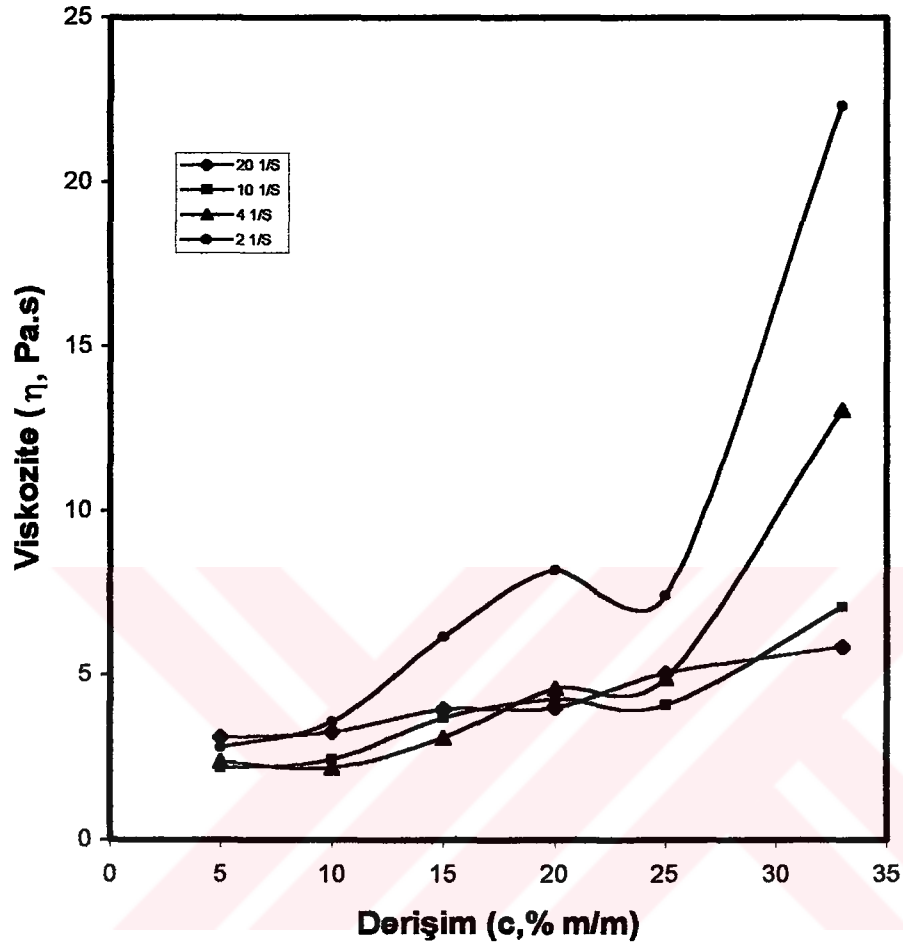




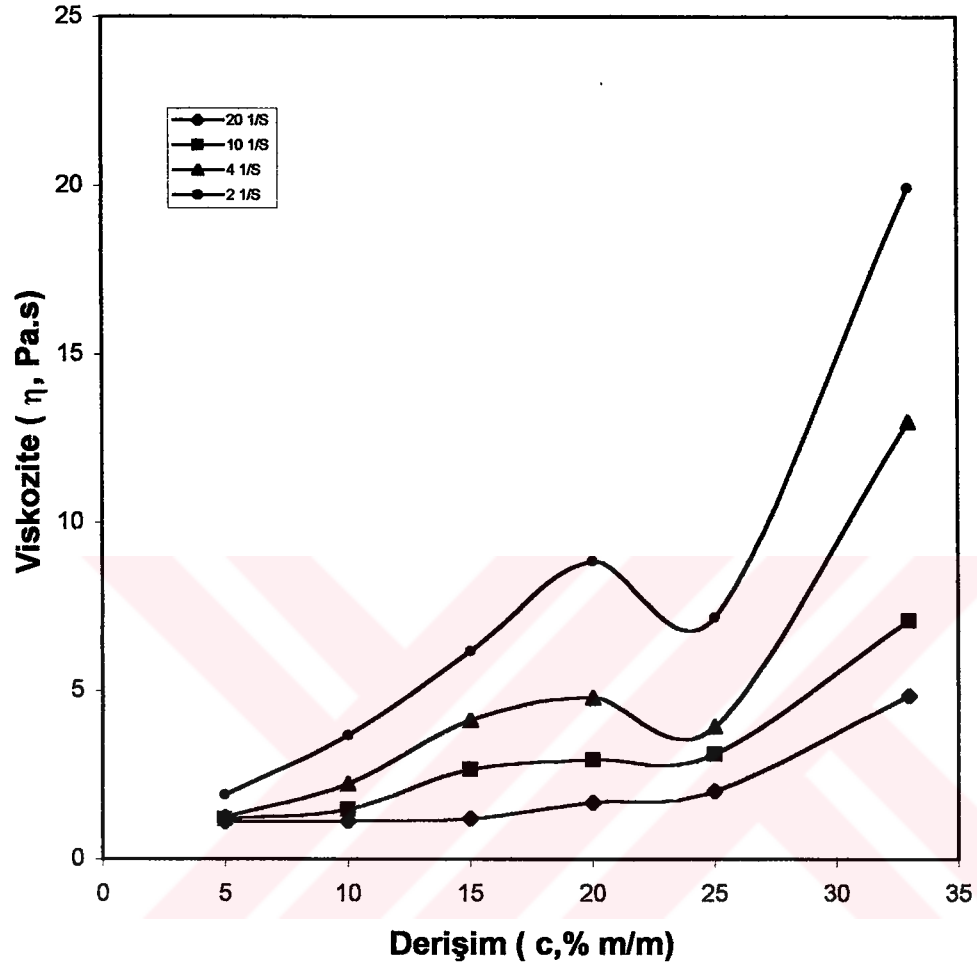
Şekil 6.12. PAMPS-Li'nin çeşitli kayma hızlarındaki viskozitesinin derişim ile değişimi. E=0-3,5 kV / 5mm, Dispersiyon ortamı:silikon yağ, T=25°C.



Şekil 6.13. PAMPS-Li'nin çeşitli kayma hızlarındaki viskozitesinin derişim ile değişimi. E=0-3,5 kV / 5mm, Dispersiyon ortamı: mineral yağ, T=25°C.



Şekil 6.14. PAMPS-Li'nin çeşitli kayma hızlarındaki viskozitesinin derişim ile değişimi. $E=0-3,5$ kV / 5mm, Dispersiyon ortamı: Di oktil ftalat, $T=25^{\circ}\text{C}$.



Şekil 6.15. PAMPS-Li'nin çeşitli kayma hızlarındaki viskozitesinin derişim ile değişimi. $E=0-3,5$ kV / 5mm, Dispersiyon ortamı: Tri oktil tri mellilat, $T=25^{\circ}\text{C}$.

Viskozitenin elektrik alan kuvveti ile değişimi

şekil 6.16., 6.17., 6.18. ve 6.19.'da PAMPS-Li tuzunun farklı yağlar içerisinde %33 (m/m) derişimde hazırlanan süspansiyonlarının çeşitli kayma hızlarında viskoziteye karşı elektrik alan kuvveti grafikleri grlmektedir. şekil 6.16-6.19 incelendiğinde silikon yağ içerisinde %33 (m/m) derişimde hazırlanan kolloidal süspansiyonun en düşük kayma hızı olan $1s^{-1}$ 'de en yüksek elektrik alan olan 4,5 kV/5mm altında viskozitesinin diğer yapılarıdaki süspansiyonlardan daha fazla olduğu grlmektedir. elektrik alan kuvveti ile viskozitedeki en düşük değişim ise mineral yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonlarda gözlenmiştir. Bu grafiklerde şu üç önemli özellik grlmektedir:

- (i) : Elektrik alanın etkisi düşük kayma hızlarında büyük, yüksek kayma hızlarında küçüktür.
- (ii) : Süspansiyonun elektoreolojik aktivitesi elektrik alanın artışına paralel olarak artmaktadır.
- (iii) : Süspansiyonun elektoreolojik aktivitesi kayma hızındaki azalma ile artmaktadır.

Süspansiyon zerine elektrik alan uygulandığında polarizasyon kuvvetlerinin artması ile parçacıklar arası etkileşimler artar. Bu da agregasyona veya lif oluşumuna neden olur. Bir kayma alanı varlığında parçacıklar süspansiyonda mevcut olan diğer parçacıklar ile etkileşirler. Bu viskoz kuvvetler arasında (6.5.) bağıntısı vardır.

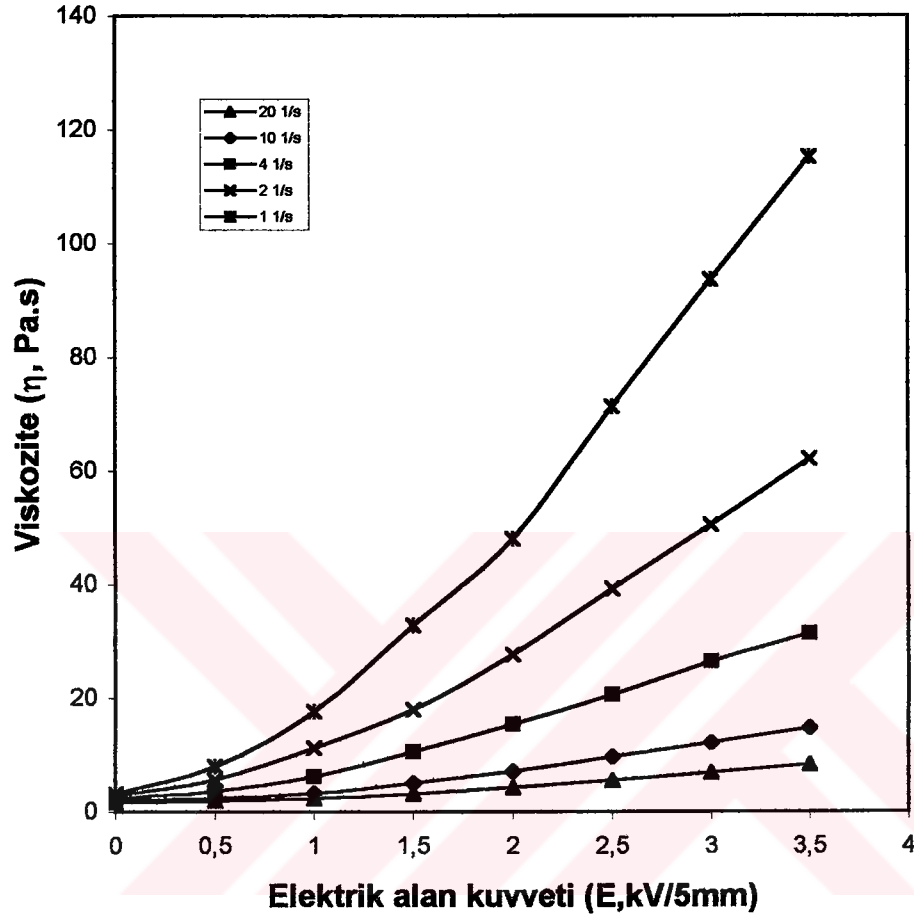
$$F=6 \pi \eta_s r^6 \gamma \quad (6.5.)$$

Burada; η_s : süspansiyonun viskozitesi, r : parçacık yarıçapı, γ : kayma hızını belirtmektedir.

Kayma hızı arttığı zaman viskoz kuvvetlerde artar ve bu artışa paralel olarak süspansiyonun yapısal iskeletinde meydana gelebilecek bozunmada artar. Bu yüzden uygulanan elektrik alan sonucunda oluşmuş olan süspansiyonun yapısı daha kolay bozunur ve viskozite artışı da az olur. Ancak yeterince yüksek kayma hızında süspansiyonun viskozitesi neredeyse uygulanan elektrik alanın büyüklüğünden bağımsız hale gelir. O halde yüksek kayma hızında viskoz kuvvetlerin baskın olduğunu ve elektrik alan ile yapının değişmediğini söyleyebiliriz.

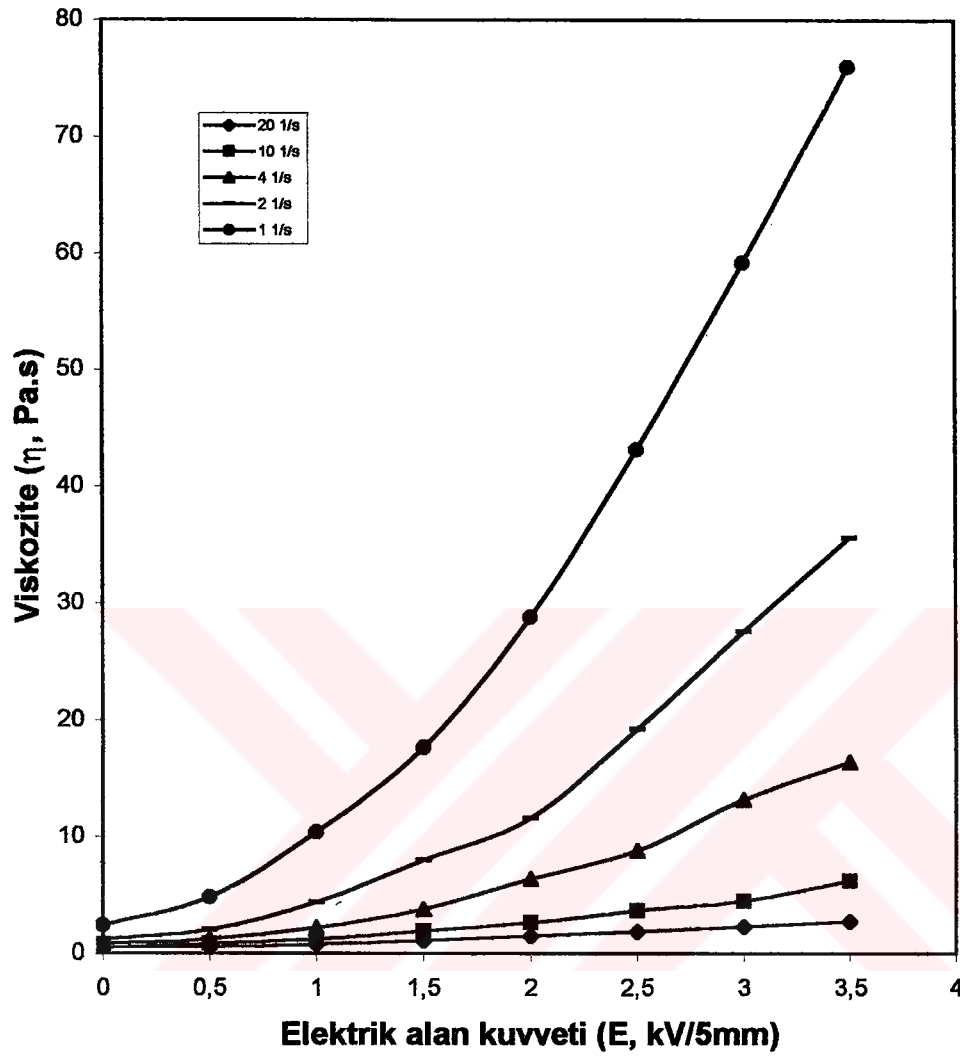
PAMPS-Li tuzundan hazırlanan süspansiyonların viskozitelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi literatürde yapılan çalışmalar ile de uygunluk göstermektedir[78].





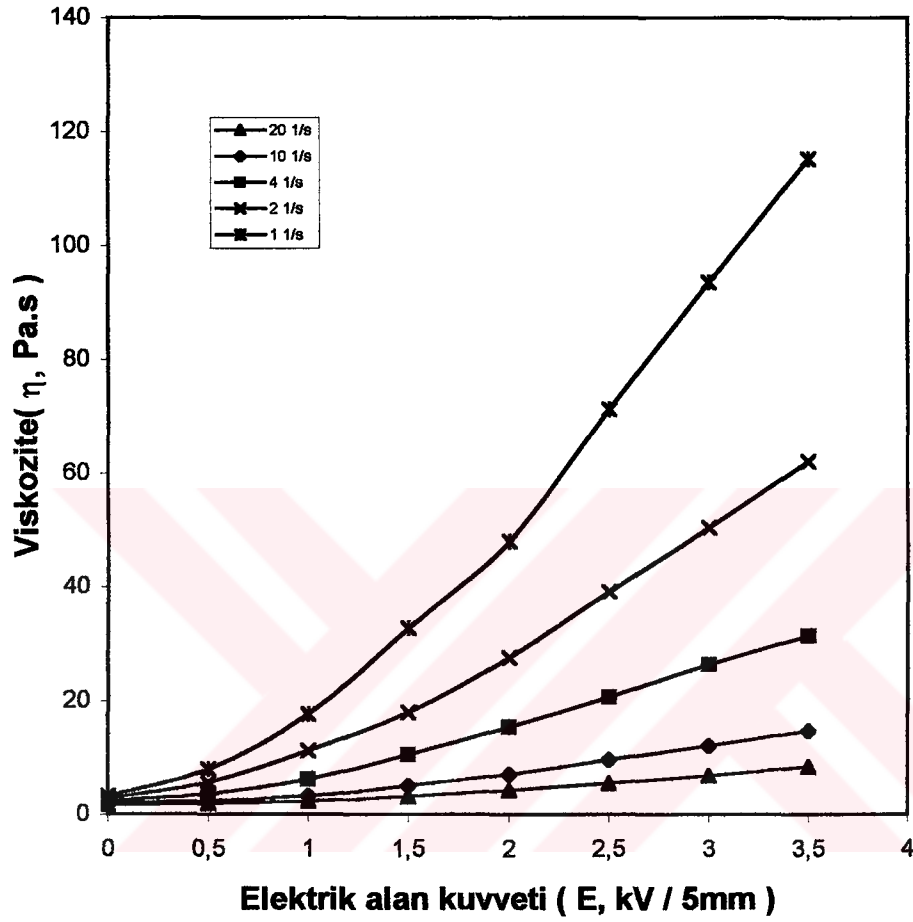
Şekil 6.16. PAMPS-Li tuzunun çeşitli kayma hızlarındaki viskozitesinin elektrik alan ile değişimi.

$E=0-4,5$ kV/5mm, Dispersiyon ortamı:silikon yağı,
 $c= \%33$ (m/m), $T=25^{\circ}\text{C}$.



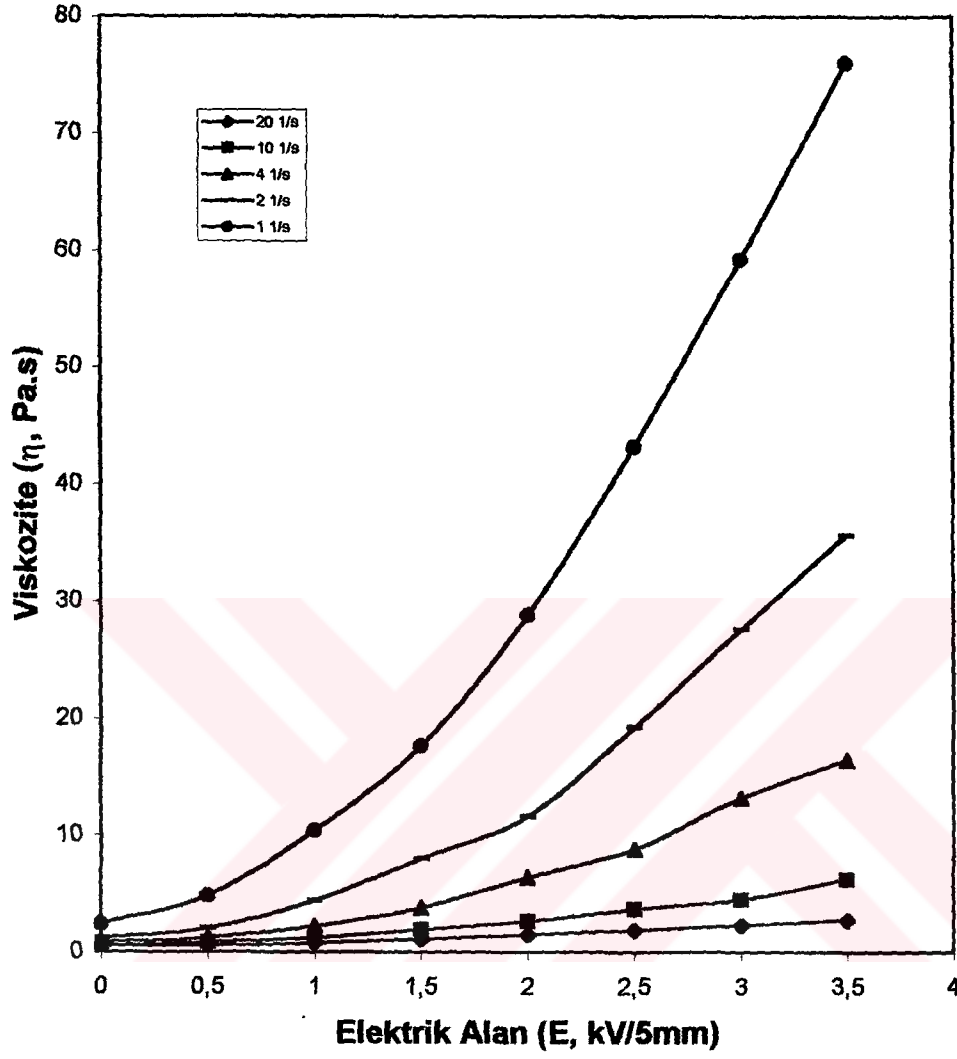
Şekil 6.17. PAMPS-Li tuzunun çeşitli kayma hızlarındaki viskozitesinin elektrik alan ile değişimi.

E=0-4,5 kV/5mm, Dispersiyon ortamı: mineral yağ
c= %33 (m/m), T=25°C.



Şekil 6.18. PAMPS-Li tuzunun çeşitli kayma hızlarındaki viskozitesinin elektrik alan ile değişimi.

E=0-4,5 kV/5mm, Dispersiyon ortamı:Di oktil ftalat,
c= %33 (m/m), T=25°C.



Şekil 6.19. PAMPS-Li tuzunun çeşitli kayma hızlarındaki viskozitesinin elektrik alan ile değişimi.

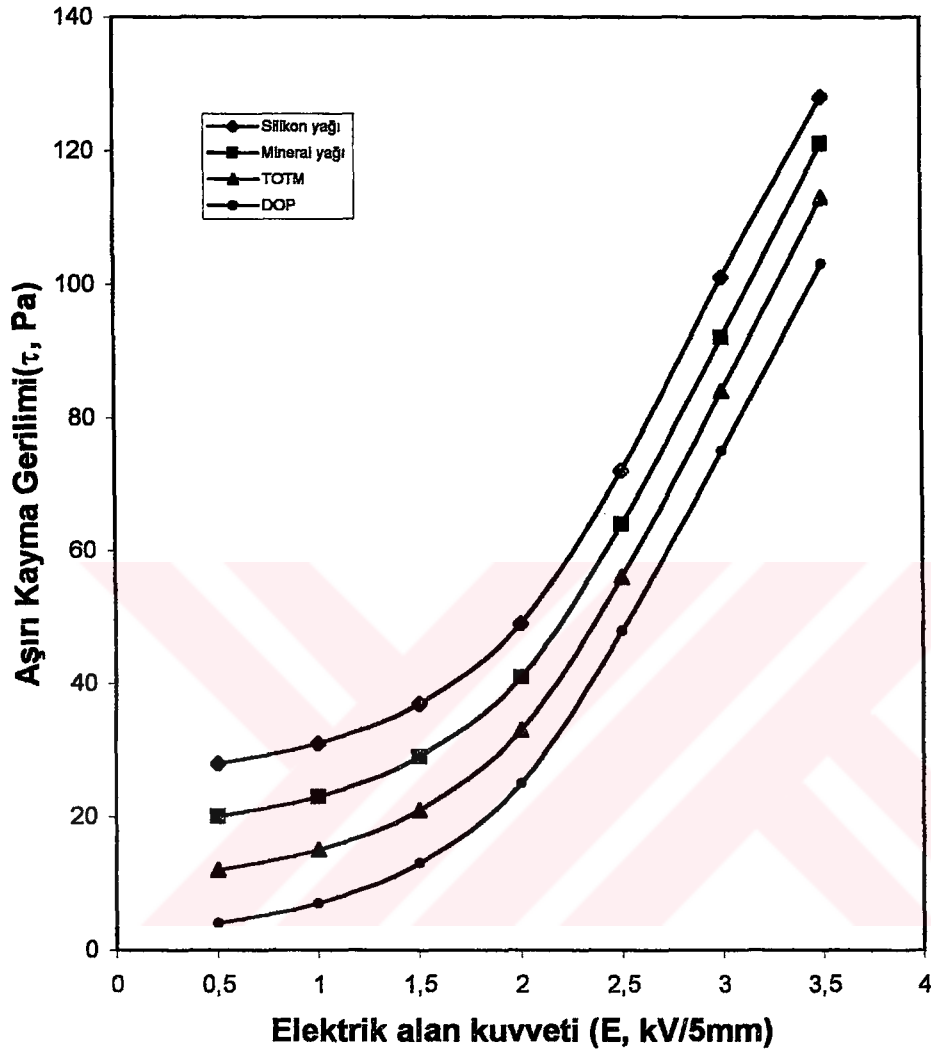
E=0-4,5 kV/5mm, Dispersiyon ortamı: Tri oktil tri mellilat,
c= %33 (m/m), T=25°C.

Kayma geriliminin elektrik alan ile değişimi

PAMPS-Li tuzunun farklı yalıtkan yağlarda % 33 (m/m) deşişimde hazırlanan süspansiyonlarının 20 s^{-1} kayma hızındaki aşırı kayma gerilimine karşı-elektrik alan grafiği şekil 6.20.'de verilmiştir. Burada % 33 süspansiyon deşişiminin tercih edilmesinin nedeni bu değerin alt veya üst değerlerinde viskozite değerlerinin düşük olmasındandır.

Grafiklerden görüldüğü gibi elektrik alanın artışı ile aşırı kayma gerilimi de hızlı bir artış göstermektedir. Bu artış %33 (m/m) deşişimde silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonda en yüksek değer olan yaklaşık 125 Pa aşırı kayma gerilimine ulaşmaktadır.

Bu grafiklerde gözlenen davranışlar literatürdeki benzer çalışmalarda da mevcuttur[82-87].

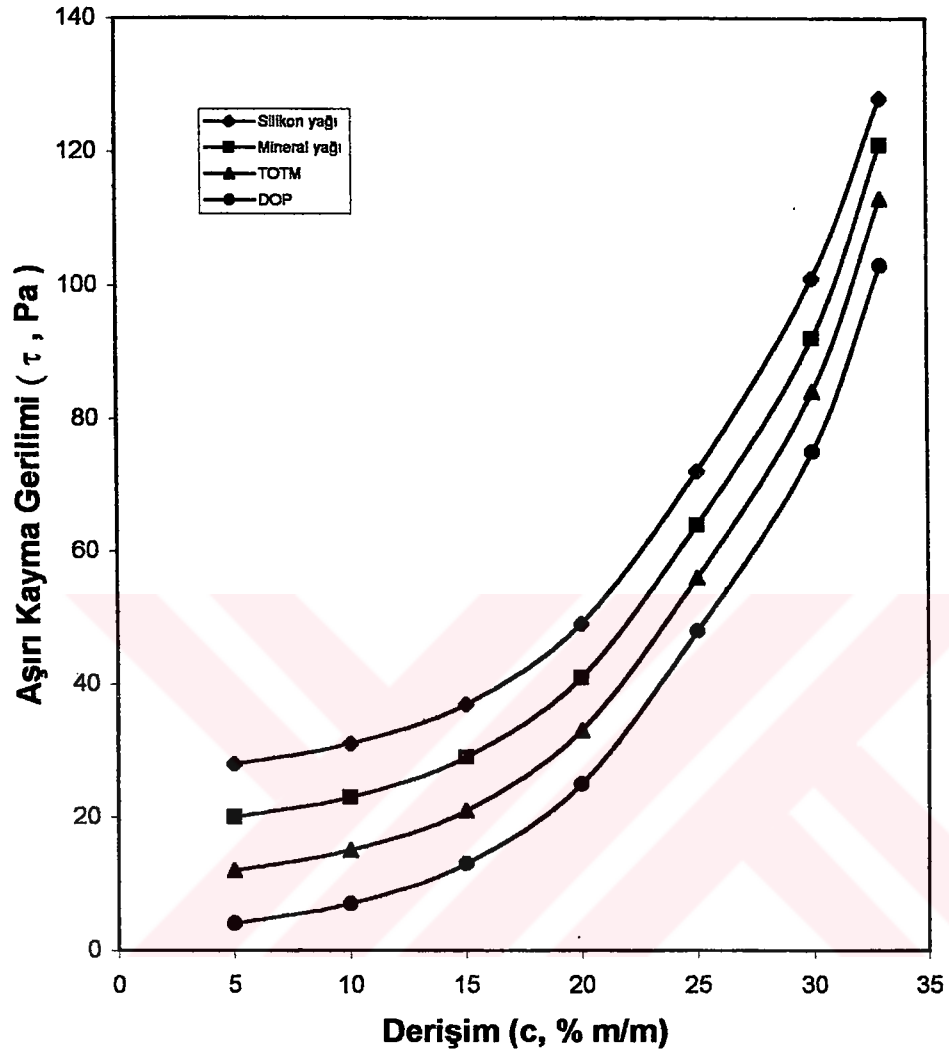


Şekil 6.20. PAMPS-Li'nin aşırı kayma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi. $E=0-4,5$ kV/5mm, $c=\%33$ (m/m), $T=25^{\circ}\text{C}$.

Kayma Geriliminin Derişim İle Değişimi

şekil 6.21.'de PAMPS-Li tuzunun farklı derişimlerde ve farklı yalıtkan yağlarda hazırlanan süspansiyonlarının sabit elektrik alan kuvveti ($E=4,5 \text{ kV/5mm}$), altında kayma gerilimi-derişim grafikleri verilmiştir. Grafiklerde görüldüğü gibi derişim attıkça kayma gerilimi de artmaktadır ve %33 derişimde maksimum olmaktadır. Kayma geriliminin derişim ile değişimi de incelendiğinde yine en yüksek kayma geriliminin $4,5 \text{ kV/5mm}$ elektrik alan kuvveti altında 125 Pa olarak silikon yağ içerisinde hazırlanan dispersiyonda olduğu görüldü. Bu durum parçacık derişimi ile yakından ilgilidir. Parçacık derişimi arttıkça parçacıklar arası polarizasyon kuvvetleri artmakta ve bunun sonucunda da ER etkinin arttığı görülmektedir.

Benzer sonuçlar polianilin süspansiyonları için de literatürde rapor edilmiştir[88-91].



Şekil 6.21. PAMPS-Li'nin aşırı kayma geriliminin derişim ile değişimi.
E=4,5 kV/5mm. T=25°C.

Kayma hızının viskoziteye etkisi

PAMPS-Li'nin farklı yalıtkan yağlarda hazırlanmış % 33 derişimindeki süspansiyonlarının kayma hızı-viskozite grafikleri Şekil 6.22.-6.25.'te görölmektedir. Grafikler incelendiğinde, elektrik alan sıfır iken çok düşük kayma hızlarında süspansiyonların viskoziteleri kayma hızı ile küçük değişimler gösterirken, yüksek kayma hızlarında viskozitenin kayma hızı ile değişmediği görölmektedir. E=3,5 kV/5mm elektrik alan uygulandığında ise kayma hızı arttıkça viskozitede belirgin bir azalma görölmektedir. Buradan akışkanın kayma incelmesi türünden visko-elastik bir davranış gösterdiği söylenebilir.

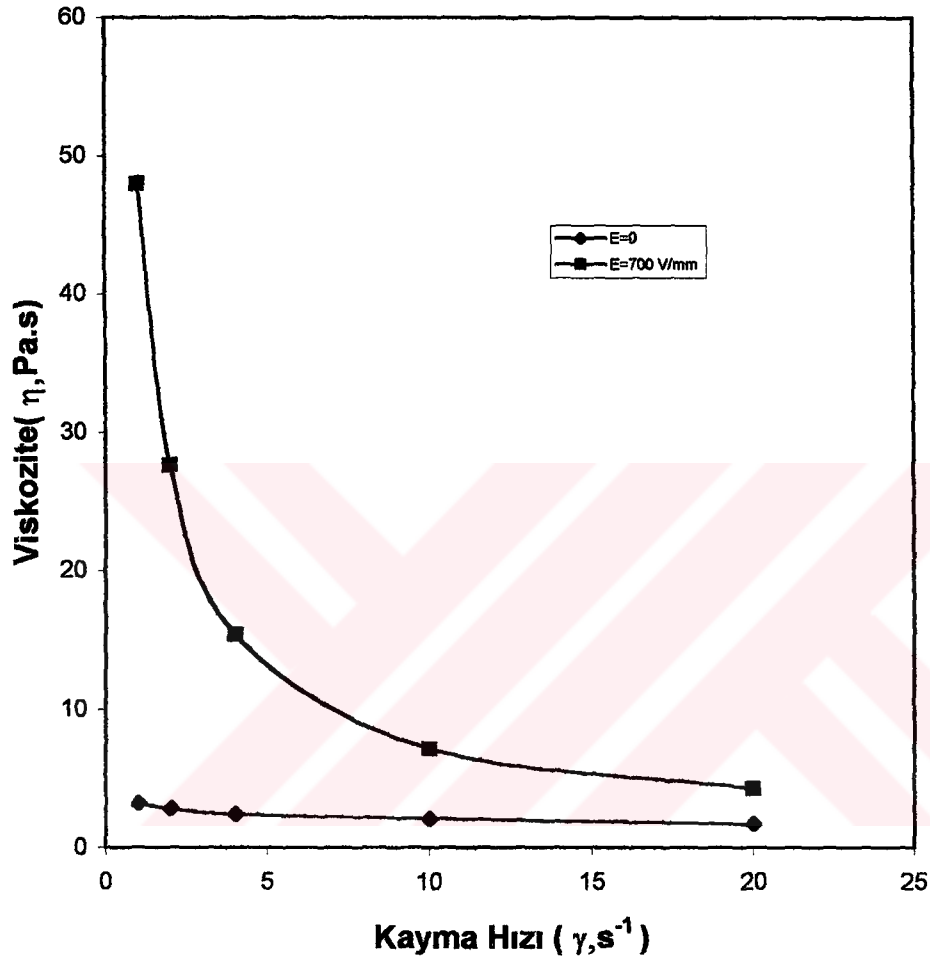
Bu duruma magnezyum hidroksit ve poli anilinin silikon yağı ortamında hazırlanan süspansiyonları ile yapılan çalışmalarda da rastlanılmaktadır[90-93].

Akış ölçümlerinde (6.6) eşitliği ile viskozite, (6.7) eşitliği ile ortalama kayma hızı hesaplandı.

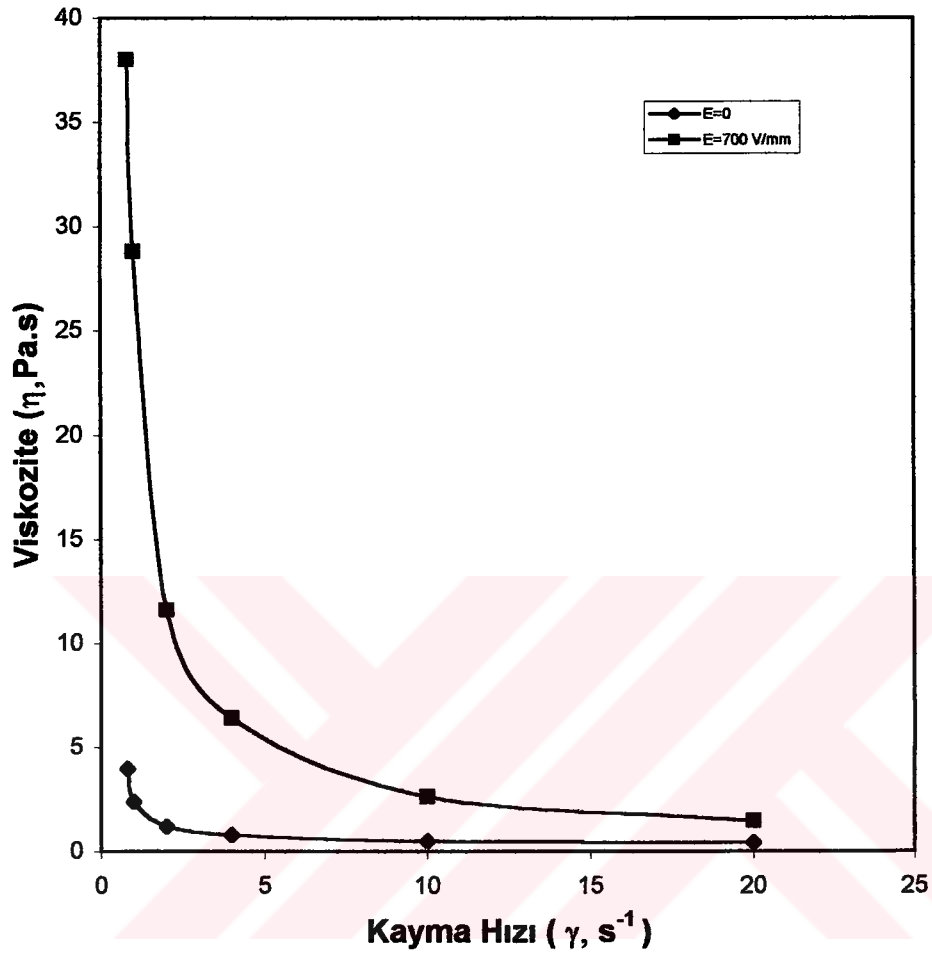
$$\eta = \frac{\rho \cdot g \cdot b \cdot d^3 \cdot t}{12 V} \quad (6.6)$$

$$\gamma = \frac{3V}{b \cdot d^2 \cdot t} \quad (6.7)$$

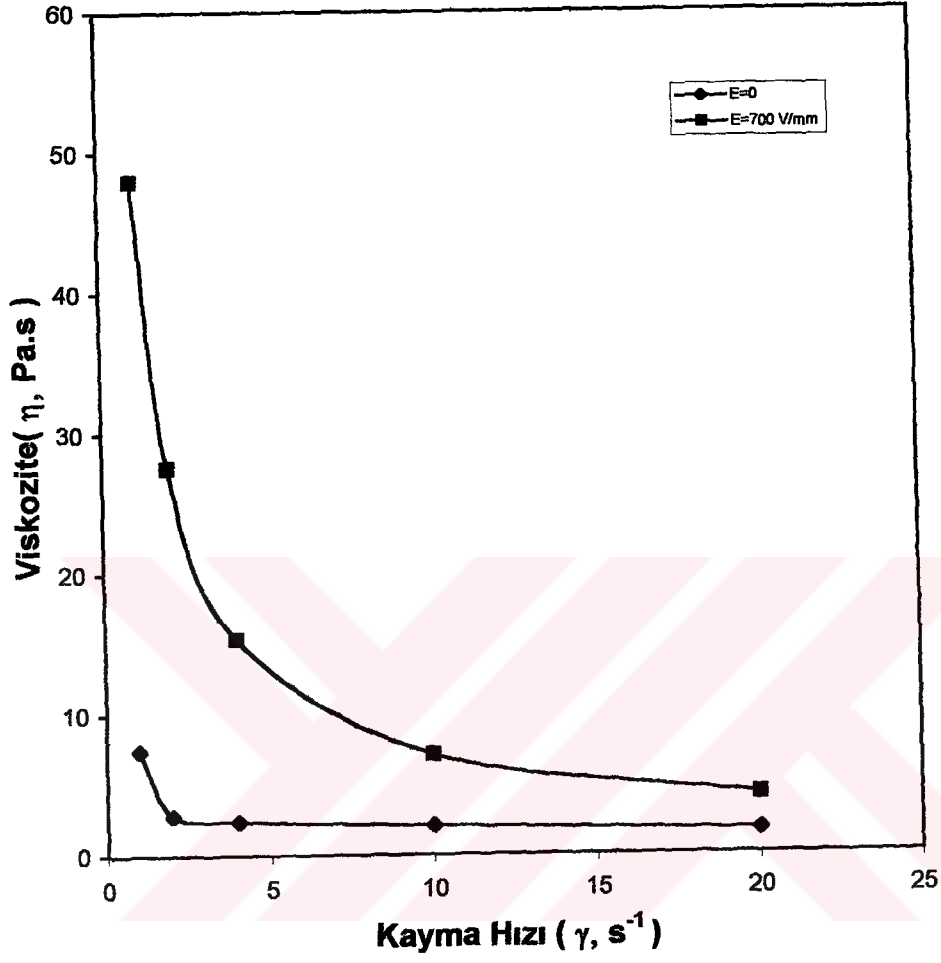
Bu eşitliklerde; ρ : yoğunluk, g : yerçekimi ivmesi, d : elektrotlar arası mesafe, b : plaka genişliği, V : elektrotlar arasında bulunan maddenin hacmi, t : akış süresi, η : viskozite, γ : kayma hızı.



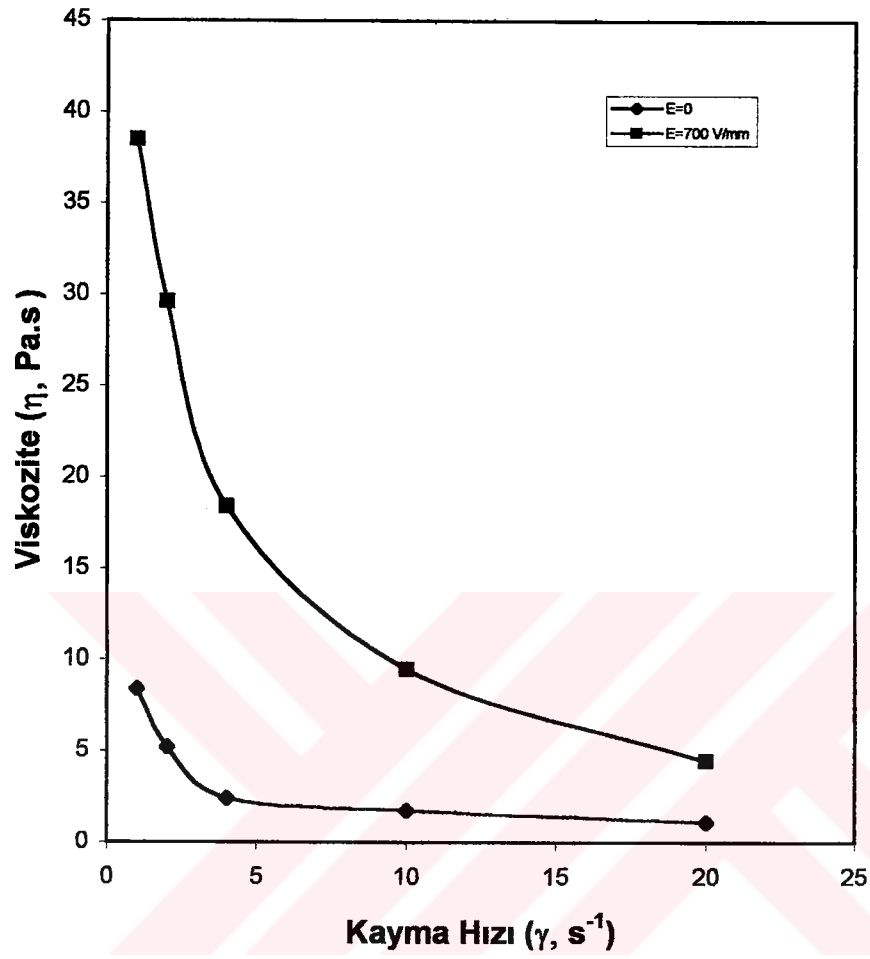
Şekil 6.22. PAMPS-Li'nin kayma hızının viskozite ile değişimi.
 Dispersiyon ortamı : silikon yağı, $c = \%33(m/m)$, $T=25^{\circ}C$.



Şekil 6.23. PAMPS-Li'nin kayma hızının viskozite ile değişimi. Dispersiyon ortamı : mineral yağı, $c = \%33(m/m)$, $T=25^{\circ}C$.



Şekil 6.24. PAMPS-Li'nin kayma hızının viskozite ile değişimi.
Dispersiyon ortamı : DOP, $c = \%33(m/m)$, $T=25^{\circ}C$.



Şekil 6.25. PAMPS-Li'nin kayma hızının viskozite ile değişimi.
 Dispersiyon ortamı : TOTM, $c = \%33(m/m)$,
 $T=25^{\circ}C$.

Sıcaklığın ER aktiviteye etkisi

Dört tür yağ içerisinde hazırlanan süspansiyonlarda, sıcaklığın viskozite üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4-6.7'de verilmiştir. Bütün yağlar içerisindeki süspansiyonlarda da PAMPS-Li tuzunun 25°C ve 80°C de yapılan viskozite ölçümlerinde yüksek kayma hızlarında sıcaklık artışı ile viskozitenin bir miktar değişme gösterdiği tespit edilmiştir. Ancak düşük kayma hızlarında ise sıcaklığın artması ile süspansiyonun viskozitesinin değişmediği gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça ER aktivite gösteren akışkanlarda kayma gerilimi azalır. Sonuçlar aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çalışmada kullanılan PAMPS-Li tuzunun diğer klasik ER sistemlerin aksine yüksek sıcaklıklarda da aktivitesini uzun süre kaybetmemesinin gözlenmiş olması uygulama açısından oldukça önemli bir sonuçtur[94].

Çizelge 6.4. PAMPS-Li'nin ER aktivitesinin sıcaklık ile değişimi.

Dispersiyon ortamı : Silikon yağı, c = % 5 m/m,
E=3,5 kV/5mm.

Kayma hızı γ (s ⁻¹)	Viskozite (mPa.s) 25 °C	Viskozite (mPa.s) 80 °C
20	1040	1000
10	1200	1120
4	1600	1600
2	2000	2000
1	3200	3200
0,8	4000	4000
0,5	4800	4800
0,4	6000	6000
0,2	12000	12000

Çizelge 6.5. PAMPS-Li'nin ER aktivitesinin sıcaklık ile değişimi.

Dispersiyon ortamı : mineral yağı, c = % 5 m/m, E=3,5 kV/5mm.

Kayma hızı γ (s ⁻¹)	Viskozite (mPa.s) 25 °C	Viskozite (mPa.s) 80 °C
20	120	80
10	240	160
4	320	320
2	400	400
1	800	800
0,8	1000	1000
0,5	1600	1600
0,4	2000	2000
0,2	4000	4000

Çizelge 6.6. PAMPS-Li'nin ER aktivitesinin sıcaklık ile değişimi.

Dispersiyon ortamı: Di oktil ftalat, c = % 5 m/m, E=3,5 kV/5mm.

Kayma hızı γ (s ⁻¹)	Viskozite (mPa.s) 25 °C	Viskozite (mPa.s) 80 °C
20	240	200
10	320	280
4	600	600
2	800	800
1	1600	1600
0,8	2000	2000
0,5	4800	4800
0,4	6000	6000
0,2	8000	8000

Çizelge 6.7. PAMPS-Li'nin ER aktivitesinin sıcaklık ile değişimi.

Dispersiyon ortamı : Tri oktil tri mellilat, c= % 5 m/m,

E=3,5 kV/5mm.

Kayma hızı γ (s ⁻¹)	Viskozite (mPa.s) 25 °C	Viskozite (mPa.s) 80 °C
20	480	440
10	560	520
4	800	800
2	1200	1200
1	1600	1600
0,8	2000	2000
0,5	3200	3200
0,4	4000	4000
0,2	6000	6000

ER aktiviteye promoter etkisi

Literatürde ER akışkanların bir kısmının aktivite gösterebilmesi için su ve alkol gibi polar yapıdaki promoterlere ihtiyacı olduğu belirtilmektedir[95]. Bunlara yaş ER akışkanlar denilmektedir. Bazı ER akışkanların ise bu tür promoterlerin ilavesiyle ER aktivitesinde bir artış olmadığı bilinmektedir[96].

Bu çalışmada sentezlenen PAMPS-Li'nin ER aktivitesi üzerine promoter etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla su, sodyum lauril eter sülfat, di etanol amin, etanol ve gliserin kullanıldı. PAMPS-Li'nin silikon yağı içerisinde %5 (m/m) derişimde hazırlanan süspansiyonu üzerine su, sodyum lauril eter sülfat, di etanol amin' den birer damla damlatıldığında dahi sistemde kısa devre oluşturduğundan ölçümler alınamamıştır.

Kolloidal dispersiyona etanol ve gliserin ilave edilerek yapılan çalışmalardaki sonuçlar ise sırasıyla Çizelge 6.8 ve 6.9'da verilmiştir.

Çizelge 6.8. ve 6.9 incelendiğinde, promoter ilavesiyle artan elektrik alan kuvvetiyle ER akışkanında aktivitesinin arttığı görülmektedir. Bu artış etanol de gliserine nazaran daha belirgin olmaktadır. Buradan sentezlenen polimerin yaş bir ER aktif materyal olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.8. PAMPS-Li tuzunun gliserin promoteri ile ER aktivitesinin değişimi.

	Yok	2400 ppm gliserin						
$\gamma(s^{-1})$	0 kV	1,5 kV	3 kV	4,5 kV	6 kV	7,5 kV	9 kV	10,5kV
20	1280	1280	1280	1320	1320	1320	1320	1320
10	1360	1360	1360	1360	1360	1360	1360	1360
4	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1600
2	1600	1600	1600	1600	1600	2000	2000	2000
1	2400	2400	2400	2400	2400	3200	3200	3200

Çizelge 6.9. PAMPS-Li tuzunun etanol promoteri ile ER aktivitesinin değişimi.

	Yok	2400 ppm etanol						
$\gamma(s^{-1})$	0 KV	1,5 KV	3 KV	4,5 KV	6 KV	7,5 KV	9 KV	10,5KV
20	1560	1640	1640	1760	2040	2320	2720	3200
10	1720	2080	2320	2720	3280	4080	4800	5440
4	1800	2200	2400	3200	4200	5800	7800	10400
2	2400	2800	4800	7200	10800	15600	19200	22400
1	2400	3200	6400	8800	13200	21600	31200	39200

7. SONUÇLAR

1. Son grup analizi ve viskozimetrik yöntem ile yapılan çalışmalarda molekül ağırlığı sırasıyla 36 000 g/mol ve 35 000 g/mol olarak bulundu.
2. PAMPS-Li süspansiyonları içerisinde kolloidal kararlılığın silikon içerisinde %5 (m/m) derişimde 60 gün olduğu bulundu.
3. Poli(2-akril amido 2-metil propan sülfonik asit),(PAMPS)'nin hidrolizi ile çeşitli yağlar içerisinde hazırlanan süspansiyonlarında ER aktif olduğu gözlemlendi.
4. PAMPS-Li'nin tanecik büyüklüğünün yaklaşık 40 μm olduğu gözlemlendi.
5. ER aktivitenin %33 (m/m) derişime kadar artan derişim ile arttığı %33'den daha büyük derişimlerde ise azaldığı gözlemlendi.
6. ER aktivitenin artan kayma hızı ile azaldığı, artan elektrik alan kuvveti ile arttığı bulundu.
7. ER aktivitenin sıcaklık artışı ile azaldığı, promoter ilavesiyle ise arttığı gözlemlendi.
8. Maksimum ER aktivite silikon yağı içerisinde %33 derişimde hazırlanan kolloidal süspansiyonda elde edildi.

KAYNAKLAR

- 1) Akovalı, G., **Temel ve Uygulamalı Polimer**, TUMKA, Ankara,(1984).
- 2) Carothers , W., **J. Am. Chem. Soc.**, 511, (1929).
- 3) Baysal , B., **Polimer Kimyası**, Ankara, (1994).
- 4) Flory, J. E., **J. Am. Chem. Soc.**, 59,241,(1937).
- 5) Bevington, Melville and Taylor, **J. Polymer Sci.**, 12, 449 (1954); 14, 463 (1954).
- 6) Burstrall, M.L., and Treolar, F.E., **Carboniyum Ions**, In **The "Chemistry of Cationic Polymerization"**, Chapter 1 (The Mac Millian Co., N.Y.), (1963).
- 7) Kurbanova, R., **"Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler"**, Konya,(1995).
- 8) Watts, J.F. and Carney, T.J., **Powder Metallurgy-An Overview**, **The Institute of Materials**, London, UK, pp. 28-81 (1991).
- 9) Lenk, R.S.,**"Plastics Rheology"**, Wiley Interscience Pub., (1968).
- 10) Billmeyer, F.W., **"Textbook of Polymer Science"**, John-Wiley-Topon Company Ltd., (1971).
- 11) Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K., **An Introduction to Rheology**, **Elsevier**, Oxford, New York (1989), Chapter 1.
- 12) Winslow , W.M., **J. Appl. Phys.**, 20, 1137 (1949).
- 13) Klass, D.L., and Martinek, T.W., **J. Appl. Phys.**, 38, 67, (1967).
- 14) Klass, D.L., and Martinek, T.W., **J. Appl. Phys.**, 38, 75, (1967).
- 15) Shulman, Z.P., Gorodkin, R.G., Korobko, E.V., Gleb, V.K., **J. Non-Newtonian Fluid Mec.**, 8, 29 (1981).
- 16) Bullough, W.A. Peel, D.J., **Japan Soc. Hydraulics Pneumatics**, 61, 520 (1986).
- 17) Bullough, W.A., **Engineering, Technical File No. 163** (1988).
- 18) Sproston, J.L., Stevens, N.G., Page, I.M., **Electrostatics** (Inst. Phys. Conf. Ser. 66) (1983).
- 19) Kerr, J., **The Engineer**, p.63 (1981).

- 20) Stevens, N.G., Sproston, J.L., Stanway, R., **J. Electrostat.** 15, 275 (1984).
- 21) Kerr, J., **The Engineer**, 23 July, p.66 (1981).
- 22) Block, H., **Polymers in Solution**, Ed., Forsman, Plenum Press, New York p.111 (1986).
- 23) **Des Prod. Application**, Nov. P.21 (1981).
- 24) Block, H., and Kelly, J.P., **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 21, 1661 (1988).
- 25) Shulman, Z.P., Matsepuro, A.D., Khusid, B.M., **Vesti. Akad. Navuk BSSR Ser. Fiz. Energ. Navuk**, 3, 116 (1977).
- 26) Filisko, F.E., and Radzilowski, L.H., **J. Rheol.** 34(4), 539 (1990).
- 27) Yu, W. Et al., **Journal of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics**, 32, 481 (1994).
- 28) Whittle, M., **Physics World**, 2, 39 (1989).
- 29) Stangroom, J.E., **Phys. Technol.** 14, 290 (1983).
- 30) Kovganich, N. Ya, Deinega, YU.F., Popko, K.K., Petruk, S.S., **Ukr. Khimi. Zh.** 43, 1237 (1977).
- 31) Block, H., and Kelly, J.P., **IEE Colloq. Digest No 14 Paper 1** (1985).
- 32) Brooks, D., Goodwin, J., Hjelm, C., et al., **Colloids Surf.** 18, 293 (1986).
- 33) Arp, P.A., Mason, S.G., **Colloid Polymer Sci.**, 255, 980 (1977).
- 34) Adler, P.M., **J. Colloid Interface Sci.**, 84, 475 (1981).
- 35) Adler, P.M., **J. Colloid Interface Sci.**, 84, 489 (1981).
- 36) Arp, P.A., Mason, S.G., **Colloid Polymer Sci.**, 255, 1165 (1977).
- 37) Zia, A.Y.A., Cox, R.G., and Mason, S.G., **Proc. R. Soc.**, A300, 421 (1967).
- 38) Webb, N., **Chemistry in Britain**, April, 338 (1990).
- 39) Uejima, H., **Japanese Journal of Applied Physics**, 11, 319 (1972).
- 40) Winslow, W.M., **U.S. Patent Specification** 2417850.
- 41) Sasada, T., Kishi, T., Kamijo, K., **Proc. 17th Japan Cog. Mater. Res.** 228 (1974).
- 42) Shulman, Z.P., Matsepuro, A.D., Khusid, B.M., **Vesti. Akad. Navuk BSSR Ser. Fiz. Energ. Navuk**, 3, 116 (1977).

- 43) Hollmann, H.E., **J. Appl. Phys.**, 21, 402 (1950).
- 44) Ünal, H.İ., Erdoğan, B., **Applied Clay Science**, 12, 419 (1998).
- 45) Ünal, H.İ., Price, C., **European Polymer Journal**, Vol.30, No.9, pp. 1037 (1994).
- 46) Ünal, H.İ., **Ph.D. Thesis**, University of Manchester, England, (1993).
- 47) Qin, A., **Ph.D Thesis**, University of Liverpool, (1982).
- 48) Deinega, Yu.F., Vinogradov, G.V., **Rheologica Acta**, 23, 636 (1984).
- 49) Lykov, A.V., Shulman, Z.P., Gorodkin, R.G., Matsepuro, A.D., **Inzhenrno-Ffizicheskii Zhurnal**, 18, 979 (1971).
- 50) Van Beek; L.K.H., **Prog. Dielect.** 7, 69 (1967).
- 51) Dukhin, S.S., **Surf. Colloid. Sci.**, 3, 83 (1973).
- 52) Derjaguin, B.V., and Dukhin, S.S., **Surf. Colloid. Sci.**, 7, 332 (1974).
- 53) Dukhin, S.S., Shilov, V.N., **'Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes'** Wiley, New York (1974).
- 54) Russel, V.B., Saville, D.A., Schowalter, W.R., **'Colloidal Dispersions'**, Cambridge University Press, Cambridge (1989).
- 55) Ünal, H.İ., Price, C., **Turkish J. Of Chemistry**, 17, 231 (1993).
- 56) Bondi, A., Penther, C.J., **J. Physical Chemistry**, 57, 72 (1953).
- 57) Jayasuriya, D.S., and van de Ven, T.G.M., **J. Colloidal and Interface Sci.**, 115, 17 (1987).
- 58) Takeo, K., Omura, Y., **Us Patent Specification**, 3984339 (1976).
- 59) Stangroom, J.E., **UK Patent Specification**, 1570234 (1980).
- 60) Deinega Yu F., Popko, K.K., Kovganich, N Ya Dopov. **Akad. Nauk Ukr RSR. Ser. B** 9, 807 (1975).
- 61) Certkova, O.A., Petrizhik, G.G., Trapeznikov, A.A., **Kolloidn. Zh.** 44, 83 (1982).
- 62) Deinega Yu F., **Masliny i Tekhnol. Pererab. Kauchukov Polimery i Rezinov Smesei** (Yaraslov) p.29 (1978).
- 63) Chaffy, C.E., and Mason, S.G., **J. Colloid Sci.** 20, 330 (1965).
- 64) Chaffy, C.E., and Mason, S.G., **J. Colloid Interface Sci.** 27, 115 (1968).

- 65) Okagawa, A., Cox, R.G., **J. Colloid Interface Sci.** 47, 536 (1974).
- 66) Okagawa, A., Cox, R.G., **J. Colloid Interface Sci.** 47, 568 (1974).
- 67) Demetriades, S.T., **J. Chem. Phys.** 29, 1054 (1958).
- 68) Kelly, J.P., **MSc. Thesis**, University of Liverpool, (1986).
- 69) Block, H., and Kelly, J.P., 1986 **U.K. Patent Application** 8503581; **U.S. Patent Specification** 4687589.
- 70) Gorodkin, R.G., Korokko, Ye V., Blokh, G.M., et al., **Fluid Mech.-Sov. Res.** 8, 48 (1979).
- 71) Brooks, D., **Physics World**, 2, 35 (1989).
- 72) Standrud, H.T., **Hydraul. Pneum.** P. 139 (1966).
- 73) Bullough, W.A., and Foxon, H.B., **J. Sound Vib.**, 56, 35 (1978).
- 74) Klass, D.L., Brozowski, V., **US Patent Specification** 3385793 (1968).
- 75) Winslow, W.M., **US Patent Specification** 2661596 (1953).
- 76) Block, H., and Kelly, J.P., **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 21, 1661 (1988).
- 77) Ünal, H.İ., **J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.**, 9, (2), 69 (1994).
- 78) Shuizhu Wu and Jirauri S., **J. Of Appl. Polymer Sci.**, Vol. 60, 2159 (1996).
- 79) Chiang; Y.C., Jamieson, A.M., **Rheologica Acta**, Vol. 36. No.5 (1997).
- 80) Laun, H.M., Kormann, C., **Rheologica Acta**, Vol. 35. No.5 (1996).
- 81) Negita, K., Ohsawa, Y., **The American Physical Society**, Vol. 52. No.2 (1995).
- 82) Sakai, T., Kobayashi, K., Sato, M., **J. Colloid Interface Sci.** 180, 315 (1996).
- 83) Trlica, J., **J. Rheol.** 40(5), 943 (1996).
- 84) Hong-Quan, X., **J. Appl. Polym. Sci.**, 64, 1641 (1997).
- 85) Tang, X., Wu, C., **J. Rheol.**, 39(5) (1995).
- 86) Otsubo, Y., Edamura, K., **J. Colloid Interface Sci.** 172, 530 (1995).
- 87) Ota, M., Miyamoto, T., **J. Appl. Phys.** 76(9), 5528 (1994).
- 88) Gulley, G.L., Tao, R., **Physical Review**, vol 48, No 4, 2744 (1993).
- 89) Ota, M., Miyamoto, T., **J. Appl. Phys.** 74(2), 938 (1993).
- 90) Tanaka, K., Orwa, Y., **Polymer Journal**, vol. 30, No. 3, pp 171 (1998).
- 91) Kimura, H., Aikawa, K., **Rheol. Acta.**, 37, 54 (1998).

- 92) Cho, M.S., Kim, T.W. and Choi, H.J., **Journal of Materials Science Letters**, 16, 672 (1997).
- 93) Gavin, H.P., **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, 71, 165 (1997).
- 94) Rankin, P.J., Klingenberg, D.J., **J. Rheol.**, 42(3), 639 (1998).
- 95) Bezruk, V.I., Lazarev, A.N., Malov, M.A., and Usyarov, O.G., **Coll. J.**, 34, 142 (1972).
- 96) Gow, C.J., Zukoski, C.F., **J. Colloid Interface Sci.**, vol. 136, No. 1, 175 (1990).



ÖZGEÇMİŞ

Bu yüksek lisans çalışmasını hazırlayan Haşim Yılmaz, 1974 yılında Diyarbakır'ın Çermik ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini Çermik'te, orta ve lise öğrenimini Diyarbakır'da tamamladı. 1992 yılında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya bölümünde yüksek öğrenimine başladı. 1996 yılında mezun oldu. Aynı yıl Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 1997 bahar döneminde Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında yüksek lisans programına başladı.



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM
DOKÜMANTASYON MERKEZİ