

**BAZI KOPOLİMERLERİN ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ VE ENDÜSTRİYEL UYGULANABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

133443

Haşim YILMAZ

**DOKTORA TEZİ
(KİMYA)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2003
ANKARA**

133443
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANLARI VE KÜTÜP
KAYIT VE ARAMA



Dostluğu, sevgiyi ve geleceği...
Aşımızı, ekmeğimizi, soframızı...
İlûznümüzü, acımızı...
Yalnızlığımızı paylaştığımız
Çok kıymetli eşime.....

Haşim YILMAZ tarafından hazırlanan “BAZI KOPOLİMERLERİN ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE ENDÜSTRİYEL UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

H.İ. Ünal

Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof. Dr. Teoman TİNÇER

Üye : Prof. Dr. Oya ŞANLI

Üye : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Üye : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Üye : Doç. Dr. Bekir SARI

Teoman Tincer
Oya Şanlı
M. Saçak
H.İ. Ünal
Bekir S. S. S.

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vii
EKLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. ELEKTROREOLOJİK SÜSPANSİYONLAR	2
2.1. ER Etkinin Tarihsel Gelişimi	3
2.2. ER Materyaller	6
2.2.1. Sıvı sürekli faz.....	9
2.2.2. Dağılan faz	9
2.2.3. Promoter	13
2.3. Pozitif, Negatif ER ve Foto ER Etkileri.....	14
2.4. ER Etki Üzerine Etki Eden Faktörler.....	15
2.4.1. Elektrik alan kuvveti	15
2.4.2. Elektrik alan frekansı.....	16
2.4.3. Tanecik iletkenliği.....	18
2.4.4. Tanecik dielektrik özelliği.....	18
2.4.5. Tanecik hacim yüzdesi	20
2.4.6. Sıcaklık	22
2.4.7. Promoter	24
2.4.8. Kolloidal kararlılık	25
2.5. ER Materyallerin Fiziği.....	26
2.5.1. ER etki ile ilgili kuvvetler	26
2.5.2. Faz geçişi.....	27
2.5.3. Süzülme geçişi.....	28
2.5.4. İletkenlik mekanizması.....	30

2.5.5. Polarizasyon prosesi	31
2.6. ER Etkinin Mekanizması	33
2.6.1. Lif yapısı modeli	33
2.6.2. Elektriksel çift tabaka modeli (EDL)	34
2.6.3. Su/yüzey aktif madde köprü mekanizması.....	34
2.6.4. Polarizasyon modeli	35
2.6.5. İletkenlik modeli.....	36
2.6.6. Dielektrik kaybı modeli.....	37
2.7. ER Akışkanların Potansiyel Uygulama Alanları.....	41
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	43
3.1. Kullanılan Kimyasallar	43
3.2. Kullanılan Cihazlar	43
3.3. Poli(HEMA)/poli(4-VP) Kopolimerlerinin Sentezi.....	44
3.4. Poli(HEMA)/poli(4-VP) Kopolimerinin Kısmi Hidrolizi.....	44
3.5. Tanecik Büyüklüğü Tayini.....	45
3.6. İyonomerlerin İletkenlik ve Dielektrik Sabitleri Tayini.....	45
3.7. Süspansiyon Hazırlanması	45
3.8. Kolloidal Kararlılık Tayini.....	45
3.9. Promoter Etkisi.....	46
3.10. Viskozimetrik Ölçümler.....	46
3.11. Paralel Plaka Elektrotlar ile Yapılan Ölçümler.....	46
3.12. Elektro-Reometre ile Yapılan Ölçümler	46
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	47
4.1.1. Poli(HEMA)/poli(4-VP) kopolimerlerinin sentezi.....	47
4.1.2. ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi	49
4.1.3. FTIR spektroskopisi	50
4.1.4. GPC analizleri	50
4.1.5. Viskozite ölçümleri	51
4.1.6. Uç grup analizleri	52
4.1.7. Kopolimerlerin kısmi hidrolizi	53
4.1.8. İyonomerlerin tanecik büyüklüğü tayini	55
4.1.9. İyonomerlerin iletkenlik ve dielektrik sabitleri	56

4.1.10. Süspansiyonların kolloidal kararlılıklarının belirlenmesi	57
4.2. Paralel Plaka Elektrotlar ile Yapılan Elektoreoloji Çalışmaları	59
4.3. Elektro-Reometre ile Yapılan Elektoreolojik Ölçümler	65
4.3.1. Tanecik hacim yüzdesinin ER aktivite üzerine etkisi	65
4.3.2. ER aktivite üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi	71
4.3.3. Viskozitenin elektrik alan kuvveti ile değişimi	77
4.3.4. Kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi	82
4.3.5. ER aktivitenin kayma hızı ile değişimi	87
4.3.6. Elektoreolojik aktiviteye sıcaklığın etkisi	92
4.3.7. Elektoreolojik aktiviteye frekans etkisi	97
4.3.8. Elektoreolojik aktiviteye promoter etkisi	102
5. SONUÇLAR	106
KAYNAKLAR	108
EKLER	117
ÖZGEÇMİŞ	135

**BAZI KOPOLİMERLERİN ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ VE ENDÜSTRİYEL UYGULANABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI
(Doktora Tezi)**

Haşim YILMAZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kasım 2003**

ÖZET

Elektroreolojik (ER) 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 reolojik davranışlar sergilerler. Bu çalışmada poli(4-vinil piridin) / poli(2-hidroksietil metakrilat), poli(4-VP)/poli(HEMA), kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bunlardan hazırlanan süspansiyonların ER özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirildi. Kopolimerler $K_2S_2O_8$ radikalik başlatıcı kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen polimerler jel geçirgenlik kromatografisi, GPC, viskozite ölçümleri, 1H ve ^{13}C -NMR, FTIR spektroskopisi, dinamik ışık saçılımı (DLS), element analizi yöntemleri ve uç grup analizleri ile karakterize edildi. Kopolimerlerin poli(HEMA) zinciri kısmen hidroliz edildikten sonra $LiOH_{(aq)}$ ile muamele edilerek lityum tuzlarına dönüştürüldü. Hazırlanan iyonomerlerin yalıtkan silikon yağı içerisinde, çeşitli derişimlerde ($c = \% 5-30$, m/m) süspansiyonları hazırlandı. Hazırlanan süspansiyonların çökelmeye karşı kararlılıkları tayin edildi. Süspansiyonların elektrik alan yokluğunda ($E = 0$ kV/mm) ve elektrik alan altındaki ($E \neq 0$ kV/mm) akış süreleri ölçüldü ve gösterdikleri viskozite artışından bunların ER aktif olduğu tespit edildi. Ayrıca süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine tanecik derişimi, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans, promoter ve sıcaklığın etkileri

araştırıldı. İyonomerlerin dielektrik özellikleri incelendi. Endüstriyel uygulanabilirliği tartışıldı.

Bilim Kodu : 405

Anahtar Kelimeler : poli(4-vinil piridin)/poli(2-hidroksietil metakrilat) kopolimeri, Elektoreolojik akışkanlar, reoloji, iyonomerler.

Sayfa Adedi : 135

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL



**INVESTIGATION OF ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOME
COPOLYMERS AND THEIR INDUSTRIAL APPLICATION**

(Ph.D. Thesis)

Haşim YILMAZ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

November 2003

ABSTRACT

Electrorheological (ER) fluids display remarkable rheological behaviour, being able to convert rapidly and repeatedly from a fluid to a solid when an electric field is applied or removed. In this study, synthesis, characterization and ER properties of poly(4-vinyl pyridine)/poly(2-hydroxyethyl methacrylate), poly(4-VP)/poly(HEMA), copolymers were investigated. The copolymers were synthesised by radicalic polymerization using $K_2S_2O_8$ initiator. The polymers prepared were characterized by gel permeation chromatography, GPC, viscosity measurements, 1H and ^{13}C -NMR, FTIR spectroscopies, dynamic light scattering, (DLS), elemental analysis and end group analysis methods. The copolymers were partially hydrolyzed and washed with $LiOH_{(aq)}$, to prepare lithium salts. Suspensions of polymeric salts were prepared in insulating silicone oil, at a series of concentrations ($c = 5-30 \%$, m/m). Sedimentation stabilities of these suspensions were determined. Flow times of the suspensions were measured under no electric field ($E = 0$ kV/mm), and under an applied electric field ($E \neq 0$ kV/mm) and an ER activity was observed for all the suspensions prepared. Further, the effects of concentration, shear rate, electric field strength, frequency, promoter and temperature onto ER activities of copolymeric salt suspensions were investigated. Dielectric properties of copolymeric salt were determined.

Science Code :405
Key Words :Poly(4-vinyl pyridine) / poly(2-hydroxyethyl methacrylate),
Electrorheological fluids, rheology, ionomers.
Page Number :135
Adviser :Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL



TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren saygı değer hocam Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a sonsuz şükranlarımı sunarım. Ayrıca çalışmalarına katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesindeki değerli hocalarım Prof. Dr. Teoman TİNÇER ve Prof. Dr. Oya ŞANLI'ya teşekkür ederim.

Çalışmamda, numunelerin öğütme işlemlerinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Halil ARIK'a, tanecik buyutu ölçümlerinde Yrd. Doç. Dr. İbrahim USLAN'a, NMR yorumlarında Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR'a ve değerli tecrübelerinden faydalandığım Doç. Dr. Bekir SARI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca bu çalışmada manevi yardımlarını esirgemeyen Ziya ALMAS'a, tez çalışmalarına katkılarından dolayı G.Ü. FEF kimya bölümü öğretim elemanları ve uzmanlara teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca her türlü fedakarlığı gösteren çok kıymetli eşim Ümmihan YILMAZ'a ve aileme özellikle teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmayı destekleyen DPT'ye (Proje kodu: 2001 K 120580), Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerine (Proje kodu:187) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerine (Proje kodu: FEF 05/1999-08) teşekkür ederim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1 Bir ER akışkan için karakteristik deneysel veriler.....	7
Çizelge 2.2. Oksit ER akışkanlar.....	10
Çizelge 2.3. Oksit olmayan inorganik ER akışkanlar	11
Çizelge 2.4. Organik ve polimerik ER akışkanlar.....	12
Çizelge 2.5. Homojen ER akışkanlar.	13
Çizelge 4.1 Kopolimerler için ¹ H-NMR absorbans değerleri.	49
Çizelge 4.2 Kopolimerler için ¹³ C-NMR absorbans değerleri.	49
Çizelge 4.3 Kopolimerler için ¹ H-NMR spektrumlarından hesaplanan değerler.....	50
Çizelge 4.4 Kopolimerler için FTIR spektrumu değerleri	50
Çizelge 4.5 Kopolimerler için GPC yöntemiyle elde edilen mol kütleleri.	51
Çizelge 4.6 Kopolimerler için limit viskozite ve viskozite ortalama molekül kütlesi değerleri.....	52
Çizelge 4.7 Uç grup analizi ile kopolimerdeki HEMA mol kütlesi sonuçları	52
Çizelge 4.8 Kopolimerlerin kuramsal ve deneysel element analizi sonuçları.....	54
Çizelge 4.9 İyonomerlerin kuramsal ve deneysel element analizi sonuçları	54
Çizelge 4.10 Element analizinden hesaplanan kopolimer bileşimleri.....	54
Çizelge 4.11 Kopolimerlerin öğütme sürelerine göre tanecik büyüklüğü dağılımı ...	55
Çizelge 4.12 İyonomerlerin iletkenlik ve dielektrik sabiti değerleri.:.....	57
Çizelge 4.13 Çeşitli tanecik boyutlarındaki iyonomerlerin silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonların çökeltme kararlılık sonuçları (T = 20 °C). 59	

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1.	Bir ER akışkanda elektrik alan uygulandığında oluşan değişikliklerin şematik gösterilişi..... 6
Şekil 2.2.	ER akışkanların ağaç diyagramı ve sınıflandırılması..... 8
Şekil 2.3	Viskozitenin elektrik alan ile değişiminin şematik gösterilişi. 15
Şekil 2.4.	Wagner modelinde kayma gerilimi ve dielektrik sabitinin (katı faz için) elektrik alan frekansı ile değişimi (300 V/mm) görülmektedir..... 18
Şekil 2.5.	Kayma geriliminin oksitlenmiş Poliakrilonitril (OP) ve aluminasilikat (AS) süspansiyonlarına etkisi: (a) dielektrik sabiti; (b) dağılan taneciklerin dielektrik kaybı sınırı. 20
Şekil 2.6	Lennard-Jones potansiyel enerji diyagramı. 26
Şekil 2.7.	Gerçek modülün (G'/G'_0) tanecik hacim yüzdesi ile değişimi (Φ/Φ_0)... 29
Şekil 2.8.	Bir ER süspansiyonda Flory'in jelatin kuramı ile hesaplanan çeşitli yönelmelerin kütle yüzdesi değerlerinin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi 30
Şekil 2.9.	Oksitlenmiş poliakrilonitril/silikon yağı sistemi için gerilme ve kayma geriliminin açısal frekans ile değişimi. 31
Şekil 2.10.	ER tanecikler ve ER olmayan taneciklerin elektrik alan uygulanmadan ve elektrik alan uygulandıktan sonra sergiledikleri davranışların şematik gösterilişi. (a) ER tanecik; (b) ER olmayan tanecik..... 38
Şekil 2.11.	$\tau_y / E^2 \times 10^2$ oranının tanecik hacim yüzdesi ile değişimi..... 40
Şekil 4.1	Paralel plaka elektrotlar arasındaki ER akışkanın durumu. 60
Şekil 4.2.	KOP1Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.62
Şekil 4.3.	KOP2Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.62
Şekil 4.4.	KOP3Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.63
Şekil 4.5.	KOP4Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.63
Şekil 4.6.	KOP5Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.64
Şekil 4.7.	KOP6Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.64

Şekil 4.8.	KOP1Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değişimi.....	68
Şekil 4.9.	KOP2Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değişimi.....	68
Şekil 4.10.	KOP3Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değişimi.....	69
Şekil 4.11.	KOP4Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değişimi.....	69
Şekil 4.12.	KOP5Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değişimi.....	70
Şekil 4.13.	KOP6Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değişimi.....	70
Şekil 4.14.	KOP1Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	73
Şekil 4.15.	KOP2Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	73
Şekil 4.16.	KOP3Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	74
Şekil 4.17.	KOP4Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	74
Şekil 4.18.	KOP5Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	75
Şekil 4.19.	KOP6Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	75
Şekil 4.20.	Silikon yağ içerisinde dağıtılmış iyonomerlerin elektrotlar arasındaki davranışı.....	76
Şekil 4.21.	KOP1Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	79
Şekil 4.22.	KOP2Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	79
Şekil 4.23.	KOP3Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	80
Şekil 4.24.	KOP4Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	80
Şekil 4.25.	KOP5Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	81
Şekil 4.26.	KOP6Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	81

Şekil 4.27.	KOP1Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi.....	84
Şekil 4.28.	KOP2Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi.....	84
Şekil 4.29.	KOP3Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi.....	85
Şekil 4.30.	KOP4Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi.....	85
Şekil 4.31.	KOP5Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi.....	86
Şekil 4.32.	KOP6Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi.....	86
Şekil 4.33.	KOP1Li / silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi.....	89
Şekil 4.34.	KOP2Li / silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi.....	89
Şekil 4.35.	KOP3Li/silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi.....	90
Şekil 4.36.	KOP4Li / silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi.....	90
Şekil 4.37.	KOP5Li / silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi.....	91
Şekil 4.38.	KOP6Li / silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi.....	91
Şekil 4.39.	KOP1Li / silikon yağı sisteminde farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	94
Şekil 4.40.	KOP2Li / silikon yağı farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	94
Şekil 4.41.	KOP3Li / silikon yağı farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	95
Şekil 4.42.	KOP4Li / silikon yağı farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	95

Şekil 4.43.	KOP5Li / silikon yağı farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	96
Şekil 4.44.	KOP6Li / silikon yağı farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	96
Şekil 4.45.	KOP1Li / silikon yağı için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi.....	99
Şekil 4.46.	KOP2Li / silikon yağı için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi.....	99
Şekil 4.47.	KOP3Li / silikon yağı için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi.....	100
Şekil 4.48.	KOP4Li / silikon yağı için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi.....	100
Şekil 4.49.	KOP5Li / silikon yağı için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi.....	101
Şekil 4.50.	KOP6Li / silikon yağı için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi.....	101
Şekil 4.51.	KOP6Li / silikon yağı viskozitesinin su ilavesi ile elektrik alan kuvveti etkisinde değişimi.....	104
Şekil 4.52.	KOP6Li / silikon yağı viskozitesinin etanol ilavesi ile elektrik alan kuvveti etkisinde değişimi.....	104
Şekil 4.53.	KOP6Li / silikon yağı viskozitesinin gliserin ilavesi ile elektrik alan kuvveti etkisinde değişimi.....	105
Şekil 4.54.	KOP6Li / silikon yağı viskozitesinin sodyumlaurilersülfat ilavesi ile elektrik alan kuvveti etkisinde değişimi.....	105

EKLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Ek-1 KOP1 IR spektrumu	117
Ek-2 KOP1 ^1H -NMR Spektrumu.....	118
Ek-3 KOP1 ^{13}C -NMR Spektrumu.....	119
Ek-4 KOP2 IR spektrumu	120
Ek-5 KOP2 ^1H -NMR Spektrumu.....	121
Ek-6 KOP2 ^{13}C -NMR Spektrumu.....	122
Ek-7 KOP3 IR spektrumu	123
Ek-8 KOP3 ^1H -NMR Spektrumu.....	124
Ek-9 KOP3 ^{13}C -NMR Spektrumu.....	125
Ek-10 KOP4 IR spektrumu	126
Ek-11 KOP4 ^1H -NMR Spektrumu.....	127
Ek-12 KOP4 ^{13}C -NMR Spektrumu.....	128
Ek-13 KOP5 IR spektrumu	129
Ek-14 KOP5 ^1H -NMR Spektrumu.....	130
Ek-15 KOP5 ^{13}C -NMR Spektrumu.....	131
Ek-16 KOP6 IR spektrumu	132
Ek-17 KOP6 ^1H -NMR Spektrumu.....	133
Ek-18 KOP6 ^{13}C -NMR Spektrumu.....	134

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
Ac	alternatif akım
$\Delta\tau$	aşırı kayma gerilimi
$[\eta]$	limit viskozite
c	Derişim
Dc	doğru akım
DLS	dinamik ışık saçılımı
DMSO	Dimetilsülfoksit
E	elektrik alan kuvveti
ER	Elektroreoloji
ERA	elektroreolojik akışkan
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC	jel geçirgenlik kromatografisi
$\overline{M}_n$	sayıca ortalama molekül kütlesi
$\overline{M}_w$	ağırlıkça ortalama molekül kütlesi
NMR	nükleer manyetik rezonans
Pas	viskozite birimi
PTSA.H ₂ O	Paratoluensülfonik asit monohidrat
r	tanecik yarıçapı
V	Gerilim
ϵ	dielektrik sabiti
γ	kayma hızı
η	Viskozite
f	Frekans
η_s	süspansiyon viskozitesi
ρ	tanecikler arası mesafe
τ	kayma gerilimi

1. GİRİŞ

Elektroreoloji (ER) olayı ilk defa Winslow tarafından rapor edilmiştir (1). Elektroreolojik akışkanlar (ERA) üzerine çalışmalar 1980'den sonra dikkate değer bir şekilde artmıştır (2). ERA'lar düşük polariteli sıvılarda zayıf iletkenlik gösteren maddelerdir. Çoğu akışkanlarda dağılma sıvısı olarak silikon yağ, madeni yağlar, yemeklik yağlar ve halojenlenmiş hidrokarbonlar gibi maddeler kullanılmıştır. Bu sıvıların dispersiyon ortamı olarak kullanıldığı ERA'larda dağılma fazı olarak un, selüloz, iyon değiştirici reçineler gibi organik maddeler kullanılmıştır (1, 2). Bu tip ERA'lar aktivite gösterebilmek için çok az miktarda su gibi polar maddelere ihtiyaç gösterirler. Ancak ERA'da suyun varlığı iletkenliği artırmakla birlikte ERA'nın endüstriyel uygulamalarında birçok güçlükler ortaya çıkarmaktadır. Block ve Kelly bakır ftalosiyanın ve elektrikçe iletken polimerlerin (polianilin ve polipirol gibi) su ilavesi olmaksızın ER aktivite gösterdiğini belirtmişler ve bunları kuru ER aktif maddeler olarak isimlendirmişlerdir (2).

Bu çalışmada, kolloidal kararlılığının yüksek olması beklenen poli(4-VP)/poli(HEMA) kopolimerleri sentezlendi, karakterize edildi ve bunların hidrolizleri sonucu hazırlanan lityum tuzlarının silikon yalıtkan yağında hazırlanan süspansiyonlarının ER özellikleri incelendi. Kopolimerler radikalik polimerizasyon yöntemleri ile $K_2S_2O_8$ başlatıcı kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen polimerler FTIR, NMR, GPC, element analizi ve viskozite ölçümleri ile karakterize edildi. Kopolimerler paratoluensülfonik asit monohidrat (PTSA.H₂O) ile kısmen hidroliz edildi. Hidroliz edilen polimerler ER aktivite gösterebilmeleri için LiOH_(aq) ile muamele edilerek lityum tuzlarına dönüştürüldü. Bu iyonmerlerin tanecik büyüklüğü dinamik ışık saçılımı, (DLS), yöntemi ile tespit edildi. Elde edilen polimerik tuzlardan silikon yalıtkan yağı içerisinde bir seri derişimde ($c = \%5-30$) süspansiyonlar hazırlandı. Süspansiyonların çökmeye karşı kararlılıkları incelenip, ER aktiviteleri ölçüldü. Süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine kayma hızı, kayma gerilimi, derişim, promoter, frekans, sıcaklık ve elektrik alan kuvvetinin etkileri incelendi. İyonmerlerin dielektrik özellikleri araştırıldı.

2. ELEKTROREOLOJİK SÜSPANSİYONLAR

Bir elektoreolojik (ER) süspansiyon, yarı iletken bir materyalden hazırlanan taneciklerin ya da yarı iletken sıvı bir materyalin yalıtkan bir ortama ilave edilmesiyle elde edilir (genellikle sıvı kristal maddeler). Reolojik özellikler (viskozite, gerilim, kayma modülü vb) bir ER süspansiyonun bir elektrik alan kuvveti altında mm başına çeşitli kV elektrik alan kuvveti uygulanmasıyla tersinir olarak magnetik özelliklerinin değişim göstermesidir. ER akışkanların mekanik özellikleri, geniş bir aralıkta (çoğu saf bir sıvı ve katı içinde) kolayca kontrol edilebildiği için, ER akışkanlar, çeşitli endüstriyel alanlarda elektrik ve mekanik ara birimler olarak kullanılabilir. Örneğin, otomotiv endüstrisinde debriyaj, fren ve titreşim sönümleyen sistemlerde, robotların kol eklemleri ve ellerinde, ayrıca askeri amaçla da kullanılabileceği rapor edilmektedir. ER etkiyi Winslow (1) 1949 yılında ilk kez rapor ettikten sonra, potansiyel uygulama alanları itibariyle çoğu akademik ve endüstriyel alanlarda büyük ilgi toplamıştır. ER araçların endüstriyel olarak uygulanabilirliği ve ER etkinin mekanizması üzerine literatürde birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

ER akışkanlar ve ER etkinin mekanizması ile endüstriyel olarak uyarlanabilir ER cihazların tasarımı konusunda geniş kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca ER akışkan ve mekanizmalarında çeşitli kapsamlı incelemelerle, 1996'dan önce elde edilen araştırma sonuçları özetlenerek yayınlanmıştır. Yakın geçmişte yapılan deneysel sonuçlardan elde edilen yeni bulgular ER mekanizmanın önceki kavramlarını tamamen değiştirmiştir (2, 3).

Bu bölümde, ER akışkanların fiziksel mekanizması araştırılarak, dış elektrik alan kuvveti altında sıvı veya dielektrik süspansiyonun değişimi ile ilgili literatür bilgileri verildi. ER akışkan hazırlanmasında kullanılan mevcut materyaller tanımlandı. Ardından, pozitif, negatif ve foto-ER etkileri kapsayan parametreler ve bunların ilişkileri açıklandı. ER etkide anahtar rol oynayan önemli fiziksel parametreler özetlenerek, ER akışkanda gerçekleşen fiziksel değişimler belirlendi. ER mekanizmalar, deneysel konumlarının içerdiği aşamalar tartışılarak bu modellerin

arasında karşılaştırmalar yapıldı ve tercih edilecek modeller ve kuramlar önerildi. Ayrıca ER akışkanların mümkün olabilecek çeşitli endüstriyel uygulama alanları ve karşılaşılan teknolojik sorunları özetlendi.

2.1. ER Etkinin Tarihsel Gelişimi

Bir sıvı yada dispersiyona bir elektrik alan uygulanmasıyla yapısının ve reolojik özelliklerinin değişmesine elektroeolojik etki (ER) denir. Sıvı veya dispersiyon sistemleri genellikle elektroeolojik akışkan (ERA) olarak adlandırılırlar. 19. yüzyılın sonunda, bazı saf yalıtkan sıvılara elektrik alan kuvvetinin uygulaması ile viskozitelerinin arttığı bulundu (4). O zamanlar bu olağanüstü davranış, ER etkiden daha ziyade elektroviskoz etki olarak adlandırıldı. Li, elektroviskoz etki üzerine yapmış olduğu kapsamlı araştırmalarda viskozitenin artışını açıklamak amacıyla iki sebep önerdi (5):

- (1) Moleküllerin tekrarlanabilir polarizasyonu elektrik alan etkisiyle gerçekleşir,
- (2) Elektrot yüzeyindeki iyonların agregasyonu sonucu taneciklerin uygulanan elektrik alan kuvvetine karşılık vermesi viskozitelerinin artmasına neden olur. Bu kurama göre polar olmayan sıvılar için bir elektroviskoz etki görülememektedir.

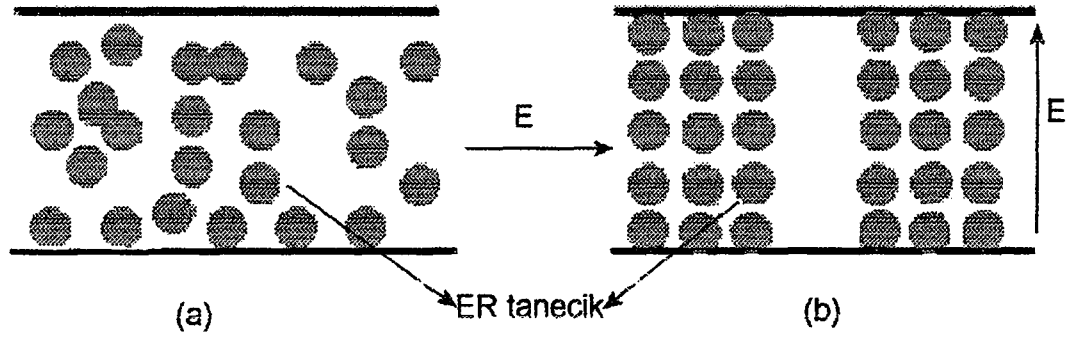
Elektroviskoz etki rapor edildiğinde, çoğu diğer çözelti sistemleriyle elektrik alan varlığında çalışılmıştı. Çoğu karmaşık sistemlerle, örneğin; elektrolit çözeltiler ve mikro taneciklerin oluşturduğu saf sıvı sistemler üzerine çalışmalar yapılmıştı. Bir elektrolit çözeltideki elektroviskoz etkinin saf bir sıvınınkinden çok daha kuvvetli olduğu bulunmuştu. Chandra (6) “iyon transferi” kavramını elektrolit sistemlerde inceleyip viskozite artışı şeklinde ifade etmiştir. Saf sıvı taneciklerin içerdiği süspansiyon sistemlerinde dışarıdan önemli derecede uygulanan elektrik alan etkisinde viskozite artışı meydana gelir. Seyreltik bir süspansiyonda viskozite, tanecik derişimi ve taneciklerin yüzey yüklerine bağlıdır. Viskozite ile ilgili bir eşitlik, Smoluchowski (7) tarafından aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$\eta = \eta_m \left\{ 1 + 2,5\phi \left[1 + \frac{1}{\sigma\eta_m r^2} \left(\frac{\xi\epsilon_m}{2\pi} \right)^2 \right] \right\} \quad [2.1]$$

Burada; η = viskozite, η_m = saf sıvının viskozitesi, ϕ = tanecik derişimi, σ = süspansiyon iletkenliğı, r = tanecik yarıçapı, ξ = taneciğın zeta potansiyeli, ϵ_m = saf sıvı fazın dielektrik sabitidir. Eşitlikten şunlar hesaplanabilir. (a) süspansiyonun seyreltilebilirlik derecesi (genellikle %10 derişimden daha az), (b) örtüşmeyen elektriksel çift tabaka (EDL). Bu etki genellikle birincil elektroviskoz etki olarak ifade edilir ve bir elektrik alan ve kayma kuvveti etkisi altında elektriksel çift tabakanın örtüşmesidir. Eğer süspansiyon derişik ise, elektriksel çift tabaka örtüşür ve elektriksel itme kuvvetleri açığa çıkar. Bu eşitlik bu tür sistemler için geçerli değildir. Derişik bir süspansiyonda elektrik alan kuvvetinin artışıyla viskozite de artar, bununla birlikte bu etkiye ikincil elektroviskoz etki denir ve bu elektriksel çift tabakanın örtüşmesinin bir sonucudur. Literatürde üçüncül bir elektroviskoz etki tartışılarak viskozitenin polimerik tanecikler içeren materyallerde artışı referans olarak gösterilmiştir. Daha detaylı olarak elektroviskoz etkisi ile ilgili ayrıntılı tartışma Ren (8) tarafından yapılmıştır. Genel anlamda, elektroviskoz etkiden dolayı viskozite artışı büyük olmayıp, ikincil bir faktördür. Bu durumda reolojik özellikleri de 10 000 kat kadar artma olmasından dolayı bu özellik ER etki ile karşılaştırılmaz. Ancak, bazı eski çalışmalarda ER etki elektroviskoz etki ile açıklanmış ve bazı karışıklıklara sebep olmuştur.

1939'dan önce, Winslow deneysel çalışmalara başladığında, düşük ve yüksek viskoziteli yalıtkan yağlarda yarı iletken tanecikleri dispers ederek hazırladığı ortamlarda elektrik alan uygulanmasıyla viskozitenin arttığını gözledi. Winslow ilk patenti 1947'de aldı ve 1949'da sonuçlarını yayınladı (1). Winslow $E = 3$ kV/mm elektrik alan kuvveti altında birkaç yüz gram maddeye birkaç cm kayma kuvveti uyguladı. Katı tanecikler olarak nişasta, un, jelatin ve kireçtaşı, sıvı ortam olarak transformer yağı, mineral yağı ve silikon yağı kullandı. Bir elektrik alan kuvveti uyguladığında iki elektrot arasında lif yapısı oluşarak köprü meydana geldiği ve yüksek elektrik alan kuvvetlerinde süspansiyonun viskozitesinin aynı oranda düzenli

olarak arttığı sonucuna vardı. Elektrik alan kuvvetinin etkisinin elektroviskoz etkiden daha güçlü olduğu söylenebilir. Bu etki ER etki olup ayrıca Winslow etkisi olarak da anılır (bazı Alman çalışmacılara göre Oppermann etkisi; G. Oppermann'ın bu etkinin öncüsü olduğu söylenir). Winslow ER süspansiyonlarda lif oluşumunu ilk bulan kişi olarak öncüdür ve bu lif yapısının özelliklerini açıklamıştır. Bununla ER olan ve olmayan akışkanlar ayırt edilmiştir. Şekil 2.1 mikro taneciklere elektrik alan uygulanmadan ve uygulandıktan sonraki durumları göstermektedir. Elektrik alan uygulanmadan önce süspansiyondaki tanecikler rasgele dağılmışlardır. Elektrik alan uygulandığında ise bir doğru boyunca tanecikler sıralanır. Taneciklerin durumunun değişmesi karşılık verme zamanlarına bağlıdır. Bu durum bir mihenk taşı olmuş, bunun yanında Winslow, potansiyel uygulama alanları olarak otomobil debriyajları, frenler ve subablarını önermiştir. Bununla birlikte o zaman bu konu ilgi çekmemiştir. 1960 yılına kadar ER etki üzerine çalışmalar yapılmamıştır. 1962'nin başlarında bir süspansiyonun reolojik özelliklerinin bir elektrik alanda nasıl değiştiği incelenmiştir. En geniş çalışmalar ise, 1967'de Klass (9) tarafından gerçekleştirilmiş ve ER etki üzerine dielektrik özelliklerin etkisi ilk kez incelenerek ER etkiyi polarlanan taneciklerin oluşturduğu tespit edilmiştir. ER etkinin elektriksel çift tabaka modelinden saptığı önerilmiştir. 1970'li yılların başlarında Uejima (10) elektriksel çift tabaka modelini ayrıntılı olarak açıklamış ve 1984'ten sonra elektriksel çift tabaka modelinin temeli olan proton polarizasyon modeli Deinega (11) tarafından önerilmiştir. Elektriksel çift tabaka için su çok önemlidir. Stangroom (12) elektriksel çift tabakanın ER etki için materyal yüzeyindeki su kadar önemli olduğunu belirtmiştir.



Şekil 2.1. Bir ER akışkanda elektrik alan uygulandığında oluşan değişikliklerin şematik gösterilişi. Önce (a), ve sonra (b). İki paralel plaka elektrot arasına ER aktif tanecikler tutunur. Kristal örgüsü ise iç merkezli tetragonal kübik yapı olarak oluşur.

ER araştırmalar 1980'li yılların başında artmıştır. Bu yıllarda ER akışkanlar potansiyel uygulama alanları açısından çoğu araştırmacıların ve akademisyenlerin oldukça fazla ilgisini çekmiştir. ER teknolojisinin çoğu endüstriyel alanlarda ve özellikle de otomotiv endüstrisinde bir yeni devrim yaptığına inanılır. ER etkinin mekanizması ve endüstriyel uygulamalarının açıklanması üzerine yüksek performans gösterebilecek ER akışkanlar üzerine çalışmalar artmıştır.

2.2. ER Materyaller

Çoğu ER akışkanlar katı parçacıkların polar olmayan yalıtkan sıvılarda dispers edilmesinden meydana gelir. Katı parçacıklar; inorganik ametaller, organik ve polimerik yarı iletkenlerden oluşur. İnorganik maddeler basitçe; iyonik kristal maddeler, genellikle yapılarında konjuge π bağı bulunduran organik ve polimerik yarı iletken maddeler ve elektronik iletken materyaller şeklinde sıralanabilir. Sıvı faz olarak genellikle polidimetilsiloksan yağı (silikon yağı), bitkisel yağlar, mineral yağı, parafin yağı ve klorlanmış hidrokarbon yağları gibi yağlar kullanılır. Bu yağlar, düşük iletkenlik ve yüksek bozunabilme kuvvetine sahip olmalıdır. İyi bir ER akışkan; (a) 2 kV/mm elektrik alan kuvveti altında istenildiğinde 5 kPa'dan daha yüksek bir gerilime sahip olmalıdır, (b) ER akışkan $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ den daha az bir akım yoğunluğuna sahip olmalıdır, (c) geniş çalışma sıcaklığı aralığına sahip olmalı,

-30°C ile +120°C arasında yüksek ER etkiye sahip olmalıdır, (d) kısa karşılık verme zamanına sahip olmalıdır, (ER akışkanlar 10^{-3} saniyede karşılık verebilirler), (e) ER akışkan fiziksel ve kimyasal olarak dayanıklı olmalı, çökelme ve maddenin bozunması gibi problemleri olmamalıdır. (f) Ayrıca iyi bir ER akışkan için tanecik boyutu 0,1 ile 100 μm , derişimi % 5-50 ve uygulanan elektrik alan kuvveti 0,5 ile 3 kV/mm olmalıdır (13). ER akışkanlar için deneysel olarak bulunan karakteristik özellikler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

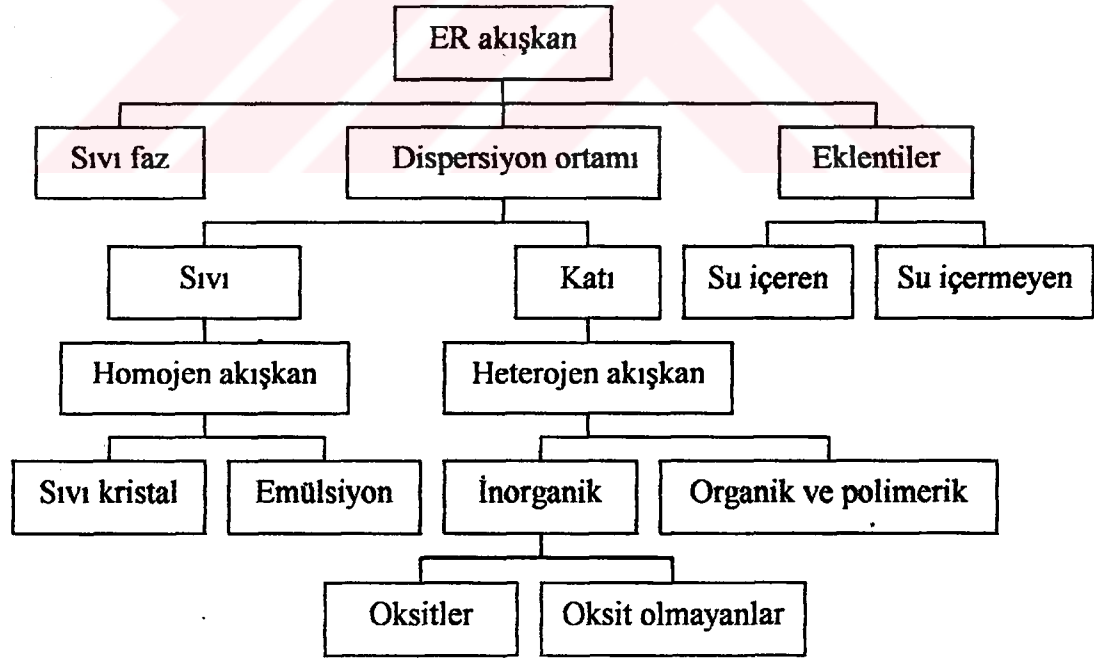
Çizelge 2.1 Bir ER akışkan için karakteristik deneysel veriler.

	Sıvı Faz	Tanecik	ER süspansiyon
Bağıl dielektrik sabiti	~2	2-10 000	-
İletkenlik (S/m)	10^{-10} - 10^{-16}	10^{-7}	10^{-9} - 10^{-16}
Viskozite (Pa s, E=0 kV/mm)	0,01-10	-	0,1-10

1985’ten önce, bütün ER akışkanlar küçük miktarlarda su içerirlerdi. ER akışkanların çoğu için dar çalışma aralığına neden olduğundan bu büyük bir eksiklikti. Yüksek sıcaklıklarda su buharlaştığı için yüksek akım yoğunluğu ile suyun iletkenliği artarak cihazların aşınmasına neden oluyordu. Block 1985’te, ER sıvı olarak susuz bir asenekinon radikal polimeri geliştirerek susuz ER akışkan için yeni bir dönem başlattı. Bu çalışmanın susuz ER akışkanların endüstriyel uygulamaları açısından bir dönüm noktası olduğuna inanılır. Bu durum daha sonraki gelişmelerden daha büyük olup susuz ER akışkan türlerinin gelişimine öncülük etmiştir. 1980’li yılların sonlarında susuz ER akışkanların büyük bir sorununun farkına varıldı. Taneciklerin artık bırakması ER akışkanların birçok uygulama alanları için sınırlayıcı bir etken oldu. Homojen ER akışkan içerisinde tortu bırakmayan maddeler üzerine birçok çalışma gerçekleştirildi. Düşük moleküllü sıvı kristaller (LC) içeren maddeler üzerine çalışmalar yoğunlaştı. 1960’lı yıllardan önce sıvı kristal maddelerin viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile arttığı bulundu ve kısa bir süre sonra bunların sayısı arttı. Yang (14) ve Inoue (15) sıvı kristallerde ER etkinin artışı keskin olarak tespit ettiler. Daha sonra diğer sıvı kristal (16) ER sistemlerin mekanizması üzerine önemli çalışmalar yapıldı (17, 18). Örnek olarak; klorlanmış parafin yağı/silikon yağı

emülsiyon sistemi (19) ve polimerik glikol/silikon yağı emülsiyon sistemleri (20) verilebilir. Son zamanlarda yağ/yağ emülsiyon sistemlerinin karşılık verme mekanizması Ha (21) tarafından önerilmiştir. Homojen yeni ER akışkanların ER akışkan türleri için ümit verici olduğuna inanılır. Bununla birlikte, bu sistemler için sıfır elektrik alan kuvveti altındaki yüksek viskozite ve sıvı-sıvı ayrımı gibi problemler rapor edilmiştir.

Genellikle ER akışkanların çoğu için üç bileşenden söz edilir; dağılan faz, sıvı faz ve ortama küçük miktarda ilave edilenler, inorganik tuzlar ve su gibi promoterlar. ER akışkanlar homojen ya da heterojen olabilir. Heterojen olanlar; inorganik, organik yada polimerik tanecikler gibi maddeler, inorganik grup ise, oksit ve oksit olmayan materyalleri içerip bunlar tamamen farklı ER etkiye sahiptirler ve bu konudaki farklılıklar ileride tartışılacaktır. Şekil 2.2’de ER akışkanların ağaç diyagramı ve sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.2. ER akışkanların ağaç diyagramı ve sınıflandırılması

2.2.1. Sıvı sürekli faz

Sıvı sürekli faz olarak ER akışkanlarda genellikle bir yalıtkan yağ kullanılır. Stangroom (39) ideal bir dispersiyon ortamı olabilecek maddeler için şunları sıralamıştır: Yüksek kaynama noktası ve düşük donma noktası olmalı, diğer bir ifadeyle kolay buharlaşmamalı ve geniş çalışma sıcaklığı aralığına sahip olmalı, sıfır elektrik alan kuvvetinde süspansiyon viskozitesi düşük olmalı, yüksek dayanıklılığa ve yüksek bozunma gerilimine sahip olmalı, yüksek elektrik alan kuvvetine dayanıklı olmalı, yüksek yoğunluğu olmalıdır (en ideali $d > 1,2 \text{ g/cm}^3$), katı tanecikler ile sıvının yoğunluğu aynı olduğunda çökelme sorunu olmamalı, yüksek kimyasal dayanıklılığa sahip olmalı, ER akışkan hazırlanırken sıvı ortam bozunmamalı ve diğer bileşenlerle kimyasal reaksiyona girmemeli, ER akışkan hidrofobik olmalı, çevreden çok nem çekmemeli, zararsız ve ucuz olmalıdır.

Günümüzde yağ materyalleri olarak; silikon yağı, bitkisel yağ, mineral yağı, parafin, gaz yağı, klorlanmış hidrokarbon, transformer yağı vb. gibi yüksek yoğunluklu yağlar, floro yada fenil silikon yağları kullanılmaktadır.

2.2.2. Dağılan faz

2.2.2.1. Katı tanecikler-heterojen ER materyaller

i) İnorganik oksit materyaller

Bazı metal oksitleri ya da seramik materyallerinin tozları gibi çeşitli oksitlerin iyi bir ER etki ortaya koyduğu tespit edilmiştir. ER akışkanların bileşenleri Çizelge 2.2'de özetlenmiştir. Çoğu oksit ER akışkanların su içermesi akışkan için büyük bir engel oluşturmaktadır.

Çizelge 2.2. Oksit ER akışkanlar.

Dispers edilen faz	Dispersiyon ortamı	Promoter	Ref.
Piezoelektrik seramik	Mineral yağı ya da ksilen	Su yada gliserol oleat	(22)
Demir(II/III) oksit	Petrol fraksiyonları ya da dibütilsebakat	Su yada yüzey aktif maddeler	(23)
Silika	Gaz yağı, dibütilsebakat, mineral yağı, silikon yağı	Su ve sabun	(23)
Kalay(II) oksit	Petrol fraksiyonları	Su, yüzey aktif mad.	(24)
Titanyum dioksit	Mineral yağı yada p-ksilen veya polifenilmetilsiloksan	Su ve gliserol oleatları	(22)
Al ₂ O ₃ , Cu ₂ O, MgO, ZnO, La ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Ta ₂ O ₃ , MnO ₂ , CoO, Nb ₂ O ₃ vb.	Mineral yağı	polibütilsüksimid	(25)

ii) Oksit olmayan inorganik materyaller

Oksit olmayan inorganik ER akışkanlar 1980’li yılların başından 1990’lı yılların başına kadar oldukça gelişmiştir. Bu tür akışkanlar su içerdikleri zaman aşırı büyük ER etki verirler (ER etki su varlığında arttığı için). Bunlardan bazıları; alüminasilikatlar, özellikle zeolit grubu materyalleri gibi büyük bir önem taşımaktadır. Çizelge 2.3’te oksit olmayan inorganik ER akışkanların çoğu verilmiştir.

Çizelge 2.3. Oksit olmayan inorganik ER akışkanlar

Dispers edilen faz	Dispersiyon ortamı	Promoter	Ref.
Aluminasilikat (Si/Al oranı 8:1 ile 175:1 arasında)	Silikon veya hidrokarbon yağı	Yüzey aktif madde	(26)
Kristal zeolit $(M_{(x/n)}((AlO_2)_x(SiO_2)_y).mH_2O$, M: metal katyonu	Silikon yağı veya yüksek dielektrik sabiti olan hidrokarbon yağı	Yüzey aktif madde	(27)
Zeolit	Silikon veya hidrokarbon yağı	Yüzey aktif madde	(28)
Mikro-cam tanecikler alüminasilikat %1-25 kristal suyu, Si/Al oranı 0,15 ve 0,80 arasında	Transformer yağı, silikon yağı	Polihidroksil siloksan	(29)
Silikat, silika-alümina	Mineral yağı, polialkilen, parafin mineral yağı, polifenil, fosforik asit esteri	Sülfonlar, fenatlar, fosfonatlar, süksinik asit vb.	(30)
$LiN_2H_5SO_4$	Silikon yağı	Blok kopolimer	(31)
BN, AlN, B_4C	Silikon yağı	Süksimid	(25)

iii) Organik ve polimerik materyaller

Çoğu oksit olmayan inorganik ER akışkanların iletkenlikleri çok yüksek olup büyük bir ER etkiye sahiptirler ve yapılarında su içermezler. Dispers olan fazın yoğunluğu dispersiyon ortamından daha yüksek ve süspansiyon genellikle değişkendir. ER araçlar için tanecikler çok sert ve aşındırıcıdır. Organik ve polimerik materyaller tam olarak incelendiğinde inorganik materyallerden daha iyi olduğu görülür. Bazı organik ve polimerik ER akışkanlar Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Organik ve polimerik ER akışkanlar.

Dispers edilen faz	Dispersiyon ortamı	Promoter	Ref.
Asene-kinon radikal polimeri	Klorlanmış hidrokarbon		(32)
Çapraz bağlı polivinilsilan	Florlanmış silikon yağı	Elektrolitler	(33)
Selülozik maddeler	Transformer yağı, bitkisel yağlar vb.	Su yada diğer elektrolitler	(10)
Polifenil	Karbon esaslı yağ karışımları	Aromatik hidroksil bileşikler	(34)
Polivinilidenhalojenürler, polipirol	Transformer yağı, bitkisel yağlar		(35)
Polianilinler, iyonik olmayan maddeler	Klorlanmış parafin yağı, silikon yağı, mineral yağ, tereyağı vb.	Hidroksil ve karboksil içeren moleküller	(36)
Sodyum karboksilmetil, dekstran, divinilbenzen içeren polimetakrilik asit	hidrokarbonlar	Su	(37)
Nişasta	Mineral yağı, silikon yağı, Su		(38)
Oksitlenmiş poliakrilonitril	transformer hidrokarbon yağı		(39)
Karbonlu aromatik sülfonik asit yada tuzu	Silikon yağı	-	(40)
	Floro silikon yağı, modifiye edilmiş silikon yağı	-	(41)
			(42)

Organik ve polimerik ER akışkanlar 2 şekilde sınıflandırılabilirler. Birincisi konjuge π bağı içerenler, ikincisi iletkenliği kontrol edilebilen konjuge materyallerdir. Konjuge π bağı içerenlere örnek olarak metal iyonu ya da metal oksit bağı olan ve bozunma sıcaklığı kontrol edilebilen asene-kinon radikal polimerleri ve poliakrilonitril verilebilir. Bu kısım materyaller elektrik alan etkisi altında yüksek polarizasyona ve büyük dielektrik sabitine sahiptirler. İkinci kısım materyallerde ise moleküllerin yüksek polarlanabilme yeteneği vardır. Hidroksil, siyano ya da amino gibi. Polimetakrilik asit, nişasta ve dekstran bu gruptandır. Bu maddeler polielektrolitler olup yüksek molekül kütlesine ve yüksek elektron yoğunluğuna sahiptirler. Polielektrolitlerin çoğu doğal ve sentetik olup, belirgin bir ER etki verebilmeleri yüksek nem çekiciliklerine bağlıdır. Bunun yanında, organik ve polimerik ER akışkanların ER etkisi oksit olmayan inorganik materyallerden daha zayıftır.

2.2.2.2. Sıvı maddeler-homojen ER maddeler

Homojen bir ER akışkan, bir sıvının bir yalıtkan yağ içerisinde dağıtılması ile oluşturulur. Bu tür ER akışkan heterojen ER akışkan gibi genellikle tanecik çökmesi problemi oluşturmaz. Bununla birlikte, bu tür bir ER sistem kuvvetli ER etki vermez ve kolaylıkla iki ayrı faz oluşturmaz. Sıfır elektrik alan kuvvetinde viskozitelerinin yüksek olması nedeniyle kullanışlı değildir. Sıvı kristal polimerlerin oluşturduğu ER akışkanların büyük bir kısmı homojendir. Bazı homojen ER akışkanlar Çizelge 2.5'te görülmektedir.

Çizelge 2.5. Homojen ER akışkanlar.

Dispers edilen faz	Dispersiyon ortamı	Promoter	Ref.
Alüminyum sabun	Mineral yağı, silikon yağı	2,6-diterbütil fenol	(43)
Poli(γ -glutamat)	Polialfa-olefinler vb.	-	(44)
Poli(n-heksil izosiyanat)	Siklik keton, p-ksilen	-	(14)
LC polisiloksanlar	Silikon yağı, 4-(pentoksil)-4-bifenil karbonitril	-	(17)
4-n-pentil-4-siyanobifenil	Klorlanmış parafin/silikon	-	(16)
Üretan, Modifiye edilmiş	yağı emülsiyon	-	(17)
polipropilen/silikon yağı			(19)
emülsiyonu, Vernik /			(20)
silikon yağı emülsiyonu			(21)

2.2.3. Promoter

Çoğu ER akışkanların yapılarında %0,01 ile %5 arasında promoter içerdiği söylenebilir. Çoğu durumlarda katkı maddeleri önemlidirler. Su, asit (inorganik ve organik), alkali, tuz ve yüzey aktif maddeler en yaygınlarıdır. ER katkı maddeleri genellikle hidroliz olabilir ve susuz ER sistemleri aktive etmezler.

Suyun yanında, alkol, dimetilamin, asetamit, gliserin vb gibi diğer polar sıvılar yaş ER akışkanlarda aktiviteyi önemli ölçüde arttırırlar. Ortama küçük miktarlarda ilave edilen polar sıvılar dispers edilen taneciklerin dielektrik sabitinin önemli ölçüde artmasına neden olur ki bu da gözlenen ER etkinin yürütücü kuvvetidir.

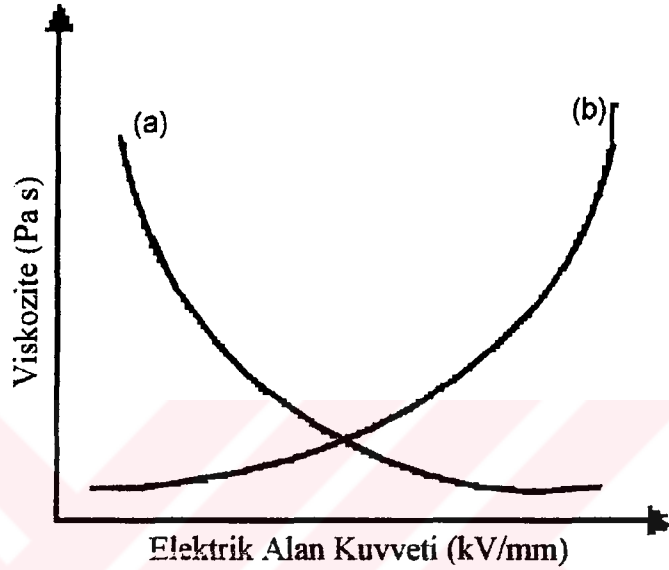
Yaygın olarak kullanılan diğer katkı maddeleri; yüzey aktif maddeler, oleatlar, sorbiton vb. Yüzey aktif madde süspansiyonun koloidal dayanıklılığını ve bununla birlikte ER etkiyi artırır.

2.3. Pozitif, Negatif ER ve Foto ER Etkileri

1947 yılında Winslow ER etkiyi bulduğunda, bir elektrik alan kuvveti altında reolojik özelliklerin önemli derecede arttığını rapor etti. Elektrik alan reolojik özellikleri arttırdığından pozitif ER etki olarak adlandırıldı (Şekil 2.3). 1995'te Boissy (45), polimetilmetakrilat (PMMA) tozlarının silikon yağında hazırlanmış süspansiyonunda olağanüstü sonuçlara ulaşmıştır. Süspansiyona uygulanan elektrik alan kuvvetiyle viskozitenin azaldığını gözlemiştir. Bu durum o güne kadar ortaya konan fikirlerin tamamen karşısındaydı ve negatif ER etki olarak adlandırıldı (Şekil 2.3). Çeşitli diğer sistemlerde de negatif ER etki gözlemlendi. Örneğin; teflon/silikon yağı (46) ve magnezyum hidroksit/silikon yağı (47) sistemleri verilebilir. Sıvı kristal polisiloksanın, 4-(pentiloksi)-4-bifenil karbonitril içerisinde pozitif ER etki, bunun yanında N-(4-metoksibenziliden)-4-bütilanilin (33) içerisinde ise negatif ER etki göstermesi, dispersiyon ortamının ER karşılık vermede önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Elektroforez olayı genellikle negatif ER etkinin oluşmasına dayandırılır. Pozitif ER etkinin çok geniş potansiyel uygulama alanları olup, negatif ER etki ise düşük viskozite gösterdiğinden daha az uygulama alanlarına sahiptir. Pozitif ve negatif etkinin mekanizması ile ilgili geniş açıklama daha sonraki bölümlerde verilecektir.

Pozitif ve negatif ER etki UV etkisinde artış gösterir (48, 49). Bu olağanüstü davranış foto-ER etki olarak adlandırılır. Komada (50, 51), TiO_2 'in foto-ER özelliklerini incelemiş ve suyun önemli rol oynadığını ortaya koymuştur. Düşük

miktarda su içermesi pozitif bir foto-ER etkiye, yüksek miktarda su bulunması ise negatif bir foto-ER etkiye neden olur. Foto taşıyıcılar TiO_2 'in elektriksel özelliklerinin değişmesine ve ER performansın artmasına neden olur.



Şekil 2.3 Viskozitenin elektrik alan kuvveti ile değişiminin şematik gösterilişi: (a) negatif ER etki; (b) pozitif ER etki.

2.4. ER Etki Üzerine Etki Eden Faktörler

ER üzerine etki eden önemli parametreler, uygulanan elektrik alan kuvveti, elektrik alan frekansı, tanecik iletkenliği, tanecik dielektrik özellikleri, tanecik derişimi, sıcaklık, promoter içermesi, dağıtıcı yalıtkan sıvı ortam, vb. gibi faktörlere bağlıdır. Bu kısımda bu parametrelerin ER etki üzerine etkileri hakkında açıklamalar kısaca özetlenecektir.

2.4.1. Elektrik alan kuvveti

ER akışkana elektrik alan uygulandığında tanecikler iletkenliği sağlar ve zincir oluşumu veya lif yapısı gözlenir. Taneciklerin polarlanması sonucu gerçekleşen bu olay elektoreoloji olayı olarak ifade edilir. Bunun için genellikle doğru akım güç kaynağı kullanılır. Elektrik alan kuvveti genellikle 0-10 kV arasında olabilir. ER

akışkanlar bu davranışlarını elektrotlar arasına elektrik alan uygulandığında sergileyebilirler. Bu olay tersinir olup, elektrik alan uygulandığında akışkan katımsı bir hal alır, elektrik alan kaldırılınca akışkan tekrar sıvı hale dönüşür.

Bir ER akışkana yüksek elektrik alan kuvveti uygulandığında bir gerilim elde edilir. Kritik elektrik alan kuvveti (E_k) varlığında ER akışkan hiçbir ER etki göstermez, ancak yüksek elektrik alan uygulandığında, kritik elektrik alan kuvvetinden daha yüksek değerlerde gözlenebilir. Gerilimin elektrik alan ile orantılı olarak arttığı bulunmuştur (12).

$$\tau_y = k(E - E_k) \quad [2.2]$$

τ_y ; bir ER akışkan için gerilim, k ; bir sabit, E ; uygulanan elektrik alan kuvveti.

Bununla beraber diğer araştırmacılar (17, 48), gerilimin elektrik alan kuvvetinin karesiyle doğru orantılı olması gerektiğini belirtmişlerdir. Elektrik alan kuvveti, yeterli miktarda artırıldığında, gerilim ve viskozitede aynı oranda bir artış meydana geldiği görülür. Ayrıca ER çalışmalarda kullanılan elektrotun yüzey morfolojisi de etkin bir faktördür. Bu konuda yapılan bir çalışmada kullanılan elektrot ve plakaların pürüzsüz olması gerektiği vurgulanmıştır (52)

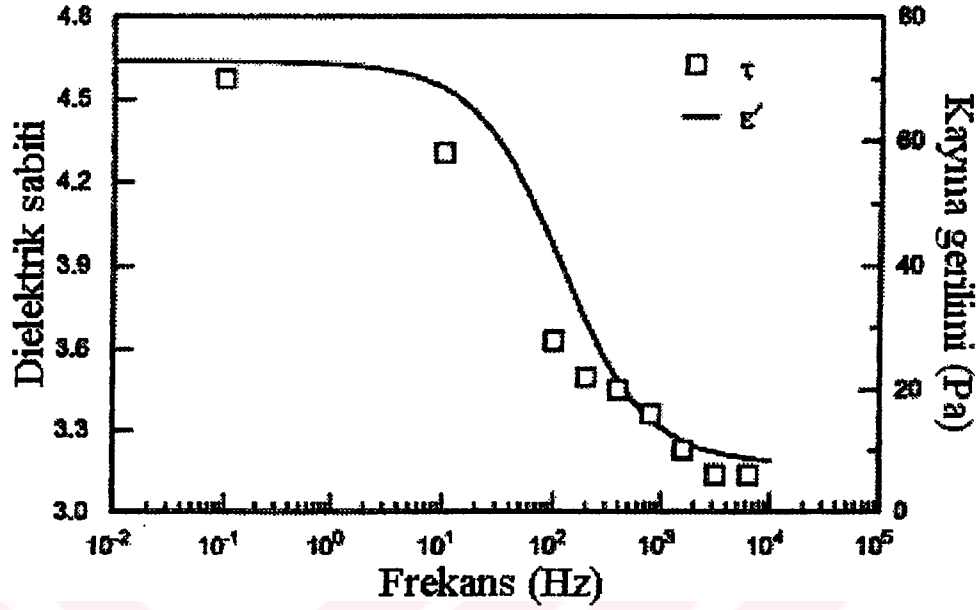
2.4.2. Elektrik alan frekansı

ER çalışmaların pekçoğu dc elektrik alan altında (sabit frekansta), bazıları da ac elektrik alan altında (değişken frekansta) yapılmıştır. Alan frekansının ER aktivite üzerine etkisi değişkenlik göstermektedir. Klass ve Martinek'in silikon yağda hazırladıkları silika; Hao ve Xu'nun yine silikon yağda hazırladıkları zeolit dispersiyonları ile yaptıkları çalışmalarda, $1-10^4$ Hz aralığında ER aktivitenin değişimini incelemişlerdir (9, 53). Her iki çalışmada da 100 Hz'ten sonra frekans artışı ile ER aktivitenin azaldığı kaydedilmiştir. Ancak Rankin ve Klingenberg'in Brij promoteri ile aktive edilmiş $BaTiO_3$ süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada ise ER aktivitenin frekans artışı ile doğrusal bir artış gösterdiği ifade edilmiştir (13).

Ayrıca poli(p-fenilen) süspansiyonları ile yapılan çalışmada 60 Hz'ten sonra süspansiyonların dielektrik sabitinin azaldığı ve bunun dispersiyonun polarizasyonunu etkilemesinden ileri geldiği öne sürülmüştür (53).

Belirgin bir ER etki elde etmek için çoğu zaman dc elektrik alan kullanılır. ER etkinin mekanizması ve ER akışkanın karşılık verme zamanını belirleme ile ilgili çalışmalarda ise Ac elektrik alan daha çok tercih edilir. Bir ER akışkanın karşılık verme zamanı yaklaşık 1 ms olduğundan, viskozite ve kayma geriliminin frekansın artması ile azalması beklenir, bununla beraber yüksek frekansta elektrik alan değişiminin frekansa bir etkisi yoktur. Klass (9) ilk kez silika/silikon yağı sisteminde frekansın artmasıyla ER etkinin azaldığını buldu. 200 Hz frekansta viskozitenin tekrarlanabilir olarak azaldığını rapor etti. Akış-değişim-polarizasyonu diye söz edilen bu sürekli tekrarlanan durum Block (54) tarafından açıklanmıştır. Block'a göre uygulanan elektrik alan ile mekanik alan arasında bir rezonans olmalı, sabit kayma hızında 4π kadar elektrik alan kuvveti frekansı uygulanmasıyla zayıf bir tanecik etkileşimi olmalıdır.

Hao (55) Wagner-Maxwell polarizasyonunu kullanarak kayma geriliminin frekansa bağlılığını açıklamıştır. Frekansın artmasıyla kayma geriliminin azalmasının nedeni olarak, süspansiyonun dielektrik sabitinin azalması ileri sürülmüştür. Hao, yüksek ya da düşük frekansta taneciklerin iletkenliğinin uygulanan elektrik alan kuvvetiyle azaldığını saptamıştır. Yüksek iletkenliğe sahip tanecikler çok yüksek elektrik alan frekanslarında bile belirgin bir ER etki verirler. Kısa karşılık verme zamanı bunun bir göstergesidir. Oksitlenmiş bir poliakrilonitril/silikon yağı sistemi ac elektrik alan kuvveti altında araştırılarak elde edilen deneysel sonuçlar ile Wagner-Maxwell polarizasyonu değerleri arasında bir uyum olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.4. Wagner modelinde kayma gerilimi ve dielektrik sabitinin (katı faz için) elektrik alan frekansı ile değişimi (300 V/mm) görülmektedir.

2.4.3. Tanecik iletkenliği

Block (2) asenkinon radikal polimeri/silikon yağı sistemini kullanarak ER etki üzerine tanecik iletkenliğinin etkisini incelemiş ve statik bir tanecik için iletkenliğin en yüksek yaklaşık olarak 10^{-7} S/m olabileceğini bulmuştur. Benzer bir diğer çalışma ise, oksitlenmiş poliakrilonitril/silikon yağı ER sistemi için yapılmıştır (54). Bununla beraber, kayma gerilimi artışı, yaklaşık 10^{-7} S/m iletkenliğe sahip olan bir ortamda, 10^{-5} S/m iletkenliğe sahip bir ortamdan daha fazla olmuştur. Aynı zamanda ER etki üzerine tanecik iletkenliğinin etkisinin yanı sıra süspansiyonun akım yoğunluğu ve ER akışkanın karşılık verme zamanı da etkindir. Karşılık verme zamanı taneciklerin iletkenliği ile deneysel ve kuramsal olarak ters orantılıdır (56).

2.4.4. Tanecik dielektrik özelliği

Bir dış elektrik alan kuvvetinin ER etkiyi artırmasında polarizasyonun önemli bir rol oynadığına inanılır ve tanecik dielektrik özellikleri ER etkiye egemen olur.

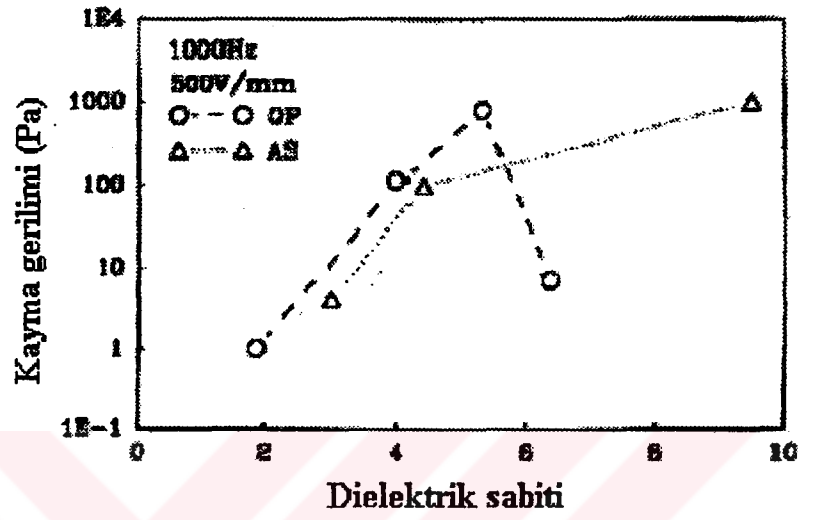
Dielektrik aygıt tanecik dielektrik özelliklerinin ER etki üzerine etkisini incelemek amacıyla sık sık kullanılır.

Tanecik hacim yüzdesi ve dielektrik sabitinin ER süspansiyonda doğrusal bir şekilde nasıl artış gösterdiği silika/silikon yağı sisteminde araştırılmıştır. Elektriksel çift tabakanın örtüşmesi ana fikri, dielektrik dispersiyonun frekansı 1000 Hz olduğunda rapor edilmiştir. Ayrıca, dielektrik sabitinin ER süspansiyona uygulanan elektrik alan kuvveti ile değiştiği de bulunmuştur. Choi (57) dielektrik sabitinin elektrik alan kuvveti ile arttığını polianilin/silikon yağı sistemi için bulmuş (0,4 - 4 kV/mm) ve yüksek elektrik alanda ise bu artışın olmadığını gözlemiştir. Benzer sonuçlar Klass (9) tarafından tanecik hacim yüzdesi %10'dan daha az olan süspansiyonlar için bulunmuştur. Tanecik hacim yüzdesi yüksek olduğunda (%46) ise dielektrik sabitinin elektrik alan kuvveti ile azaldığını rapor etmiştir.

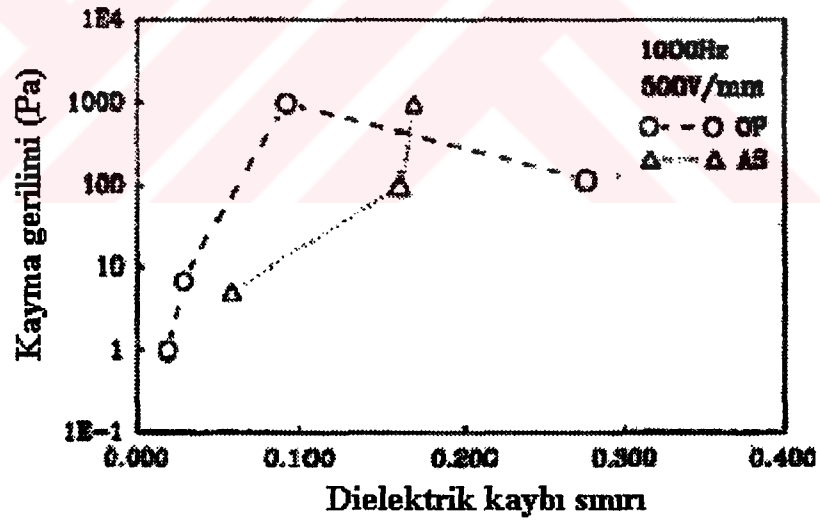
Dielektrik araştırmaları ER etki ile dielektrik özellikler (tanecik ve ER süspansiyon) arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermektedir. Uejima (10) elektrolit olan bir ER süspansiyonun dielektrik sabitinin, elektrolit olmayan bir ER süspansiyondan daha büyük olduğunu iddia etmiştir. Bu düşünce bir elektrolit içeren ER akışkanın ER aktivitesinin elektrolit içermeyen akışkandan daha büyük olduğunu ortaya koyar. Block (2) bu polarizasyonun hızı ve büyüklüğünün ER karşılık vermede çok önemli olduğunu iddia etmiştir. Ikazaki ve Kawai (58) iyi bir ER akışkan için, dielektrik frekans aralığının 100 ile 10^5 Hz gibi geniş bir dielektrik frekans aralığında ve farklı dielektrik sabiti değerlerinde olması gerektiğini belirtmiştir.

Bütün bu çalışmalar ER etki ve süspansiyonun tamamının dielektrik özellikleri arasındaki ilgiyi ortaya koymuştur. Hao (74) dielektrik özelliklerin ER etkiyi nasıl değiştirdiğini incelemiştir. Farklı dielektrik sabitleri (2 ile 10) ve iletkenliklerde (10^{-5} ile 10^{-12} S/m) oksitlenmiş Poliakrilonitril (OP) ve alüminasilikat (AS) tozları kullanarak ER etkinin tanecik dielektrik sabiti/dielektrik kaybı değişiminde bir karmaşıklık olduğunu gözlemlemiştir (Şekil 2.5 a, b). Hao, kayma geriliminin dielektrik sabiti ile düzenli olarak değişmediği yada aynı örnekler için düzenli bir azalma gözlenmediğini ve tanecik dielektrik kaybının ER karşılık vermede önemli

bir rol oynadığını ifade etmiştir. ER akışkanlar için tanecik dielektrik kaybı sınırı yaklaşık olarak 0,10 ile 1000 Hz aralığında önerilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.5. Kayma geriliminin oksitlenmiş Poliakrilonitril (OP) ve alüminasilikat (AS) süspansiyonlarına etkisi: (a) dielektrik sabiti; (b) dağılan taneciklerin dielektrik kaybı sınırı.

2.4.5. Tanecik hacim yüzdesi

ER akışkanlar tek başlarına sıvılar olmayıp bir yağ içerisinde dağılmış tozlar halinde bulunurlar. Kullanılan yağların yalıtkan olması gerekir. Diğer parametreler ise ER

aktif tozların türü ve yağ içerisinde dağılacak miktarıdır. Yalıtkan yağ içerisinde dispers olmuş ER aktif tozun miktarının ölçüsü de tanecik hacim yüzdesidir. Doğal olarak yağ içerisinde dispers olmuş taneciklerin miktarı arttıkça ER aktivitesi de artar. Fakat bunun da bir limiti vardır. Süspansiyon çok derişik olduğunda pasta kıvamını alır ve kolloidal kararsızlık göstermeye başlar. Elektrik alan kuvveti sıfır iken dahi süspansiyon katı halde bulunabilir. Elektrik alan yokluğunda ER sıvının akış süresinin kısa, elektrik alan varlığında ise akış süresinin uzun olması istenir.

ER davranış gösteren polar olmayan sıvılar içlerinde kolloidal olarak dağılmış halde, %5-50 hacim fraksiyonlarında polar katı tanecikler içerebilirler. Kural olarak, tanecik hacim yüzdesi arttıkça iyon transfer kapasiteleri artar. Fakat bununla birlikte yüksek hacim yüzdesinde süspansiyonun doygunluğa eriştiği gözlenir (76). Düşük elektrik alan kuvvetlerinde, süspansiyonların dielektrik sabitleri ve iletkenlikleri hacim yüzdesine ve mevcut suyun miktarına bağlıdır. Elektrik alan yokluğunda süspansiyonun viskozitesi genellikle mPa mertebesindedir ve bütün kolloidal süspansiyonlarda olduğu gibi bu özellik süspansiyonun tanecik hacim yüzdesine bağlıdır. Elektrik alanın sıfır olmadığı durumda süspansiyondan büyük bir ER karşılık alabilmek için, derişimin çok yüksek olmadığı kararlı bir süspansiyona ihtiyaç vardır. ER akışkan hazırlamadaki güçlüklerden birisi de uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökelmeye karşı direncin korunamamasıdır.

ER süspansiyonlar içerisinde bulunan tanecikler genellikle küresel yapıdadır. 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 ER tepkiye etkisi üzerine ayrıntılı çalışmalar henüz yapılamamıştır. Küresel olmayan taneciklerde ER aktivite gösterebilmektedir, fakat bunlar çok az çalışmaya konu olmuşlardır. ER akışkanların aktivitelerinde taneciklerin biçiminden daha çok taneciklerin kimyasal yapısı yüksek bir öneme sahiptir (59).

Bir ER süspansiyonda okunan gerilim (τ_0) ve viskozitenin büyüklüğünün değişimi tanecik hacim yüzdesine bağlıdır. Gerilim ile tanecik hacim yüzdesi arasında

doğrudan bir ilişki türetilerek lif yapısı modelinin temeli oluşturulmuştur (60). Bunun yanında, diğer araştırmacılar kuramsal olarak maksimum tanecik hacim yüzdesi ile maksimum değerde gerilimin arttığını tespit etmişlerdir (61, 62). Uejima (21) %10 tanecik derişiminde gerilimin yapılan deneysel çalışmalar sonucunda arttığını gözlemişlerdir. Block (69) ve Xu (57) tanecik hacim yüzdesinin gerilim ile parabolik olarak arttığını belirtmişlerdir. Hao (63) bir ER süspansiyon için kritik tanecik hacim yüzdesi değeri önermiştir. Tanecik hacim yüzdesi bu değeri geçtiğinde reolojik özelliklerinde aynı oranda bir artış gösterdiğini belirtmiştir. Süzölme kuramı adı verilen bu davranış kesim 2.5.3.'de tartışılacaktır.

2.4.6. Sıcaklık

Süspansiyonların reolojisi sıkça çalışılmış olmasına rağmen, dispers sistemlerin akış özellikleri üzerine sıcaklık etkisi pek az çalışılmıştır. Bu konudaki ender çalışmalardan biri etilen glikolde dispers edilmiş kalsiyum karbonat süspansiyonlarıdır (64). Farklı sıcaklıklarda yapılan akış ölçümleri sonucu süspansiyonun yalancı plastik Newtonian olmayan davranış sergilediği ve sabit kayma hızında süspansiyon viskozitesinin sıcaklıkla azaldığı tespit edilmiştir. Bu değişim sıcaklık artışıyla hidrodinamik kuvvetlerde meydana gelen azalmaya bağlanmıştır (65).

ER aktivite üzerine sıcaklığın etkisi karmaşıktır ve bu konuda literatürde yapılan çalışmalarda çelişkiler gözlenmiştir. Klass ve Martinek, silika süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada (19) sıcaklığın 25°C'den 65°C'ye çıkarılması ile ER etkide artış olduğunu belirtmişlerdir. Uejima'nın selüloz ile yaptığı çalışmada ise (21) sıcaklık artışının ER aktivite üzerine etkisi değişkenlik göstermiştir. Bununla beraber Deinega ve arkadaşları nişasta ve poli(vinilasetat) dispersiyonlarının ER aktivitesinin 20-30 °C sıcaklık aralığında maksimum olduğunu belirtmişlerdir (22).

ER akışkanlar üzerine sıcaklığın etkisi esasen ER akışkan sistemi su veya başka bir aktiflik sağlayıcı madde ile teşvik ediliyorsa önem kazanır. ER akışkan çok

kullanılan bir promoter olan su ile teşvik ediliyorsa, yüksek çalışma sıcaklıklarında, örneğin 70°C'nin üstünde suyun buhar basıncı artar, kuruma meydana gelir ve neticede aktivite kaybı söz konusu olur. 0°C'nin altında ise buzlanma problemi ER aktivitenin azalmasına neden olabilir (2).

Sıcaklık değişiminin ER etkinin değişimindeki önemi ile ilgili iki fikir ortaya atılmıştır. Birincisi, ER süspansiyon için sıcaklık polarizasyonu kesin olarak değiştirebilir, tanecik iletkenliği ve dielektrik sabiti sıcaklık ile değişebilir. İkincisi ise, sıcaklık taneciklerin çarpışma sayısının artmasını sağlar. Eğer yüksek sıcaklıkta Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı yeterince zayıf hale gelirse, bu durum ER etkinin azalmasına neden olur. Eğer sıcaklık aşırı bir şekilde artarsa ER etki için sıcaklık baskın bir faktör olur.

İnorganik ve polimerik sistemleri içeren çeşitli süspansiyonlarda yüksek sıcaklık etkisiyle ER etkinin açık bir şekilde değiştiği tespit edilmiştir (20, 66). Sulu bir ER sistemde elektriksel çift tabaka ile kendiliğinden oluşan polarizasyon yüksek sıcaklıkta ER etkiyi azaltırken, susuz ER sistemlerde ise taneciklerin intrinsik özelliklerinin değişmesi (taneciğin iyon mobilitesi) önemli ölçüde ER etkiyi artırır. Hao (63) gerilimin sıcaklıkla değişiminin taneciklerin iletkenliğine bağlı olduğunu kanıtlamıştır. Uygun tanecik iletkenliği ER etkiyi doruk noktasına ulaştırır. Bir süspansiyon için tanecik iletkenliği optimum değerden büyükse, kayma geriliminin sıcaklık artışıyla azaldığı, eğer optimum değerden küçükse kayma geriliminin sıcaklık artışıyla arttığı bulunmuştur.

Yaş ER süspansiyonların -20 ile +70°C arasında suyun donması ve buharlaşması ihtimalinden dolayı dar bir sıcaklık çalışma aralığına sahip olduğuna inanılır. Susuz ER süspansiyonlarda ise geniş bir sıcaklık aralığı mevcut olup, bununla beraber, yüksek sıcaklıkta büyük iletkenlik sağlanamaz ve çoğu susuz ER akışkanlar ise iyonik materyallerden yapılmışlardır.

2.4.7. Promoter

ER tanecikler bir taraftan elektriksel bozunmayı önlemek için dispersiyon ortamı olarak iletken olmayan sıvılara ihtiyaç gösterirken, diğer taraftan çoğu zaman ER etkiyi artırmak veya bazı durumlarda ER etkiyi gözleyebilmek için eser miktarda su veya başka polar sıvılara ihtiyaç gösterirler. Bu tür sıvılara “promoter” (teşvik edici) adı verilir. Bu sıvılar süspansiyon içerisinde polarizasyonu sağlar ve akışkanı ER aktif hale getirir. ER akışkanlarda süspansiyon ortamının düşük iletkenliğe sahip olması gerekir. Süspansiyon ortamı olarak silikon yağı, mısır özü yağı, gaz yağı ve madeni yağlar gibi pek çok sıvılar kullanılmıştır. ER davranış sergileyen organik tanecikler ise genelde un, mikro kristal yapıdaki selüloz, iyon değiştirici reçineler ve sabunlardır. Uygulanan elektrik alana tepki gösterebilmek ve büyük miktarlarda ER etki oluşturabilmek için bazı organik taneciklerin oluşturduğu süspansiyon ortamında küçük miktarlarda (ppm mertebesinde) su gibi polar bir maddenin varlığına ihtiyaç vardır. Bununla birlikte suyun varlığı süspansiyon ortamının iletkenliğini artırır ve ER sıvıların uygulama alanlarında güçlükler doğurur. Bu aşamada son zamanlarda sentezlenmiş olan bazı kuru, (ER aktivite için eser miktarda herhangi bir polar sıvıya ihtiyaç göstermeyen) ER akışkanların istenen bütün özellikleri göstererek yaş (ER aktivite için polar sıvıya ihtiyaç gösteren) ER akışkanların yerini alıp alamayacağı henüz tam kesinlik kazanmış değildir.

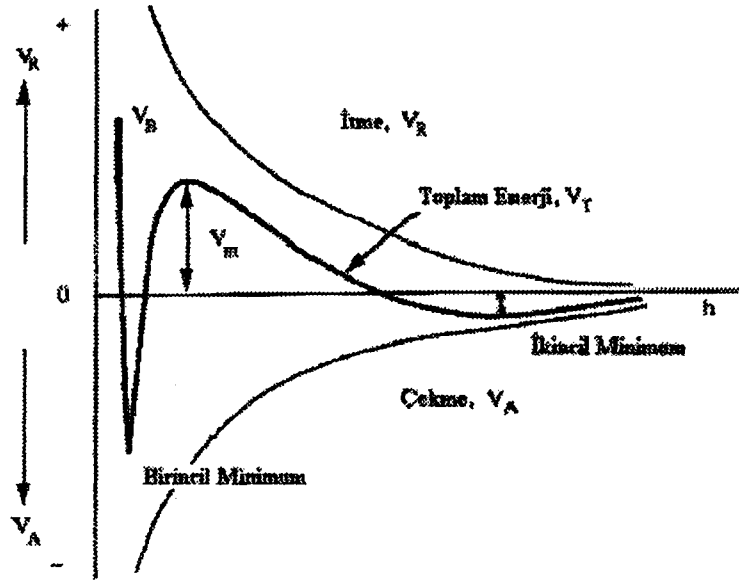
Susuz ER akışkan geliştirilmeden önce, ER karşılık vermede suyun anahtar bir rol oynadığına inanılırdı. ER aktivite üzerine suyun etkisini inceleyen birçok çalışma birbirini izlemiştir. ER süspansiyonlarda gerilimin su varlığında belirgin olarak artış gösterdiği bulunmuştur (22, 55, 67). Uejima (21) ise farklı bir durum bulmuş ve viskozitenin su ile artmasının süspansiyonun su miktarı açısından doygun olmasına bağlamıştır. ER etkide suyun öncelikle taneciklerin dielektrik sabitini ve taneciklerin etkileşimini arttırdığı varsayılmıştır (21, 22). Diğer bir hipotez ise, taneciklerin yapısına suyun girmesinin taneciklerle birlikte suyun yüzey gerilimini artırmasıdır (24).

2.4.8. Kolloidal kararlılık

ER akışkanların uygulama alanları açısından sentez aşamasında karşılaşılan en büyük güçlüklerden ikisi kolloidal kararlılık ve tortu bırakmadır. Bu durum akışkan sentezinde ilgiyi polimerler üzerine yoğunlaştırmıştır. Kolloidal olarak kararlı ve ER aktivite gösterebilecek polimerlerin sentezi bu aşamada önem kazanmaktadır.

Kararlı bir kolloidal dispersiyondan beklenen uzun bir zaman aralığında dispers olmuş fazın dağılma ortamında asılı kalmasıdır. Termodinamik olarak bütün kolloitler, büyük spesifik yüzey alanı ve sistemin aşırı serbest yüzey enerjisi azaldığı için taneciklerin yığılmaya karşı doğal eğilimine bağlı olarak kararsızdır. Kolloidal kararlılığı sağlayan etkenlerden başlıcaları elektrostatik itme kuvvetleri, Brown hareketleri ve Van Der Waals kuvvetleridir. Sistemin kararlılığını sağlayabilmesi için tanecikler arası kısa fakat güçlü itme kuvvetleri mevcut olmalıdır. İtme kuvvetleri elektrostatik veya sterik olarak sağlanabilir.

Tanecikler arası etkileşimler Lennard-Jones potansiyel enerji diyagramı ile açıklanabilir. Tanecik hacim yüzdesinin artmasıyla etkileşimlerde artar ve itme kuvvetleri çekme kuvvetlerine baskın hale gelir. Böyle bir durumda birkaç tanecik bir araya gelerek çökelmeye başlar ve sistemin potansiyel enerjisi azalır. Bu durum kolloidal kararsızlığın sonucudur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Lennard-Jones potansiyel enerji diyagramı.

2.5. ER Materyallerin Fiziği

ER etkinin mekanizması süspansiyondaki fiziksel prosesin oluşumunu anlatır. Bu proses ER mekanizmanın ve fiziksel temellerinin aydınlatılarak anlaşılmasına yardımcı olur. Bu bölümde ER aktivitenin gücünün tanecik hacim yüzdesinin artışı ile, faz geçişinin temelleri, elektrik alan ile faz geçişinin meydana gelişi ve iletkenlik mekanizması ile ER süspansiyonun polarizasyonu gibi kavramlar tartışılmıştır.

2.5.1. ER etki ile ilgili kuvvetler

Bir ER akışkan bir yüksek elektrik alanda oluşur ve tanecikler kendi arasında polarlanarak elektrostatik kuvvetler etkin hale gelir. Bununla beraber, ER akışkanlarda diğer kuvvetler oluşur. Örneğin; viskoz hareketli fazdaki taneciklerin hidrodinamik kuvvetleri, sürekli fazda termal hareketliliği sağlayan Brown hareketleri, kısa süreli oluşan Born itme kuvvetleri yada sterik etkileşim, suyun ya da yüzey aktif maddenin (68) adezyon kuvveti (24), van-der Waals çekme ve elektrostatik itme kuvvetleri gibi. ER süspansiyonların yapısı ve ER özellikleri bütün

kuvvetlerin birbiriyle yarışmasına bağlıdır. Çeşitli boyutlardaki grupların oranı bu kuvvetlerin etkileşimini önemli ölçüde belirler. Örneğin; molekül sayısı (3, 69)

$$Mn = \frac{6\eta\gamma}{\varepsilon_o\varepsilon_{sm}(\beta E)^2} \quad [2.3]$$

(η_m : ortam viskozitesi, γ : kayma hızı, ε_o : boşluğun geçirgenliği, $\beta = \frac{\varepsilon_{sp} - \varepsilon_{sm}}{\varepsilon_{sp} + 2\varepsilon_{sm}}$,

ε_{sm} ve ε_{sp} dispersiyon ortamı ve tanecikler için dielektrik sabitleri, E: elektrik alan kuvveti), hidrodinamik kuvvetlerin elektrostatik kuvvetlere oranının önemini

belirlemede kullanılır. Peklet sayısı (3, 70) $Pe = \frac{6\pi\eta_{sm}a^3\gamma}{k_bT}$ (a: tanecik çapı, k_b :

Boltzmann sabiti, T: sıcaklık) hidrodinamik kuvvetlerin termal kuvvetlere oranını belirler. Bu kuvvetler arasında taneciklerin hareketliliği bakımından elektrostatik kuvvetler önemli olup ER etkinin ana kaynağını oluşturur. Elektrostatik kuvvetler çeşitli fiziksel varsayım ve modeller kullanılarak hesaplanmıştır. Örneğin nokta-dipol yaklaşımı (71, 72), multipole ve multibody etkisi (73, 74), iç içe geçmiş kristal küre (75, 76), enerji metodu (77), doğrusal olmayan iletim gibi, daha önceden denenmiş olup, polarizasyon ve iletkenlik modelleri olarak adlandırılmışlardır. Bu modeller ileride daha kapsamlı ele alınacaktır.

2.5.2. Faz geçişi

Kolloidal süspansiyonlarda faz geçişi gözlenir. Tanecik derişimi artarsa, dengedeki faz düzensiz bir hale geçer, aynı anda kristal bir fazla birlikte olur (kapalı paket düzeni). Bu durumda bir camsı yapı ve sonuç olarak kristal bir hal oluşur (78, 79). Çoğu kararlı yapılarda kuramsal ve deneysel olarak yüzey merkezli kübik kristal yapı gözlenmiştir (80, 81). Diğer yapılarla karşılaştırıldığında, iç merkezli tetragonal ve içiçe hegzagonal yapıya benzediği belirlenmiştir.

Yaygın olarak kullanılan bir kolloidal süspansiyonun farklı durumları için elektrik alandaki faz geçişlerinin nedenleri incelenmiştir. Tao (82) kuramsal olarak iç merkezli tetragonal yapının enerjisinin yüzey merkezli ve diğer kristal örgülerden daha büyük olduğunu dipol etkileşim enerjisini kullanarak hesaplamıştır. Camsı bir mikro kürecik/silikon yağı sisteminde lazer kırınım metodu (83) kullanılarak deneysel olarak hesaplanan kristal yapı ve lif yapısının, yapılan çalışmalar sonucu beklenildiği gibi iç merkezli tetragonal bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Confocal taramalı lazer mikroskobu ile iç merkezli tetragonal yapı tamamen tayin edilmiştir (84). Bu durum ER etki için önemli bir sonuçtur. Bu nokta ilk defa ER akışkanlarda bir faz meydana gelişinin uygulanan elektrik alan etkisiyle oluşu ve yarı-kararlı sıvının kristal bir katıya dönüşümünün başlangıcı sayılmıştır.

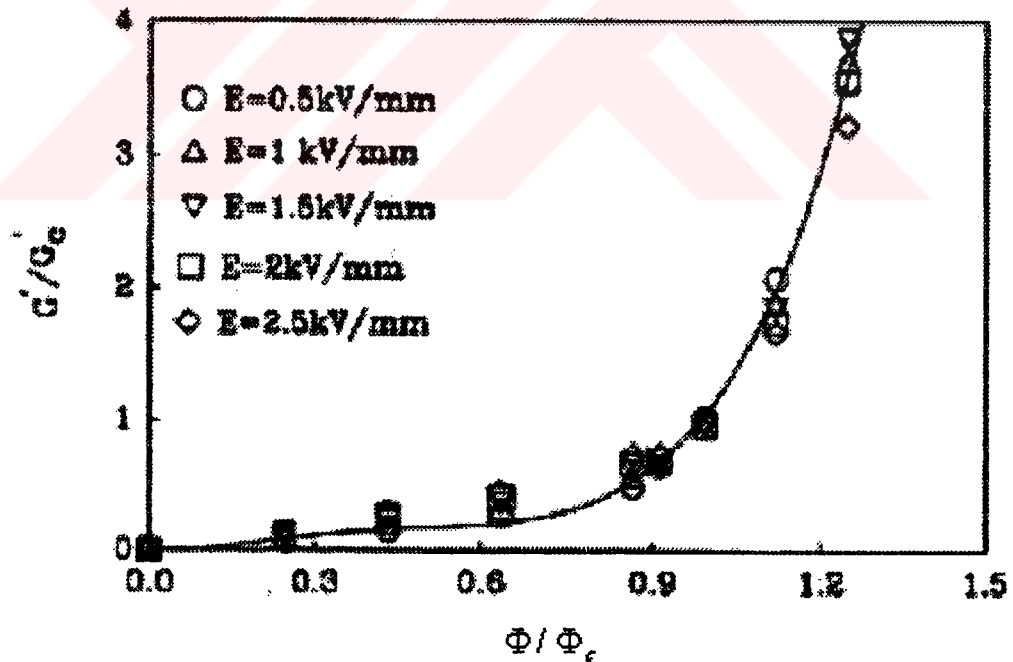
2.5.3. Süzülme geçişi

Bir bozunmuş ya da amorf bir sistem süzülme kuramı ile anlaşılabilir. Bu kuramda kısa aralık sınır iletkenliğiyle uzun aralık sınır iletkenliğinin sonuç olarak nasıl değiştiği belirlenen bir eşik noktası ile verilmiştir. Daha önceden ER sistemde faz geçişi düzenli-düzensiz benzerliği süzülme kuramını açıklamak amacıyla kullanılmıştır. Bir ER akışkanın süzülme geçişi Hao tarafından geliştirilmiştir (85). ER özelliklerin (karışım viskozitesi η^* , gerçek değer G' , ve ölçülen değer G'') tanecik hacim yüzdesiyle logaritmik olarak artmasıyla kritik bir hacim değeri belirlenmiş, Φ_c , bu değer sabit olup uygulanan elektrik alan kuvveti ile değişmediği belirtilmiştir. Şekil 2.7'da gerçek değer büyüklüğünün $\left(\frac{G'}{G'_c}\right)$ tanecik

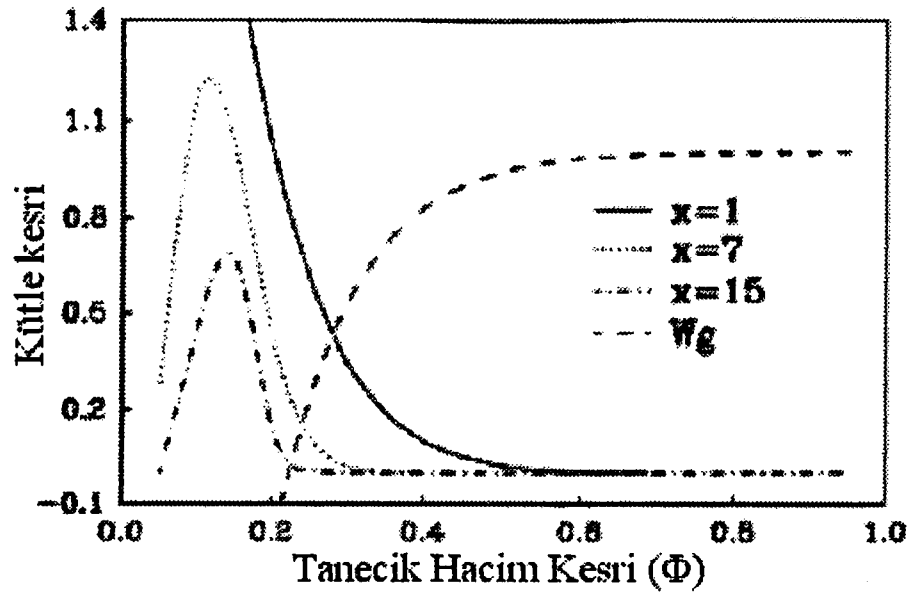
hacim yüzdesiyle değişimi görülmektedir $\left(\frac{\Phi}{\Phi_c}\right)$. Elektrik alan kuvveti

uygulandığında veriler üst üste değerlendirilirse, elektrik alanın tanecik hacim yüzdesinin artmasıyla faz geçişine neden olduğu gözlenmektedir. Deneysel sonuçlar kritik hacim yüzdesi %37 esas alınarak hesaplanmıştır. Bu nedenle süzülme kuramı, bir ağ mikro yapı, daha doğrusu genellikle lif halindeki zincir yapısında olduğu,

tanecik hacim yüzdesi için kritik nokta %37 olduğu durumlarda bu yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar deneysel olarak da doğrulanmıştır (85). Lifleşmiş zincir yapısı sadece tanecik hacim yüzdesi %37'den daha az olan süspansiyonlarda görülebilmektedir. Bu nedenle, ER akışkanın durumu için üç tür tanecik-tanecik etkileşimi yada davranışı varsayılmıştır: (a) sürekli yönler, bir elektrotu diğerine bağlar, (b) bölünmüş yönler, bir elektrotta başlar ve iki elektrot arasında biter, (c) izole edilmiş yönler, ER akışkanın iki ucunda bulunur fakat hiçbir elektroda bağlı değildir. Çeşitli yönler için hesaplanabilen kütle yüzdesi değerleri Şekil 2.7 de görülmektedir (85). Süzülme durumu tanecik hacim yüzdesinin %24 olduğu durumlarda gözlenir. Tanecik hacim yüzdesinin yaklaşık %40'ın üstünde olduğu durumlarda ise süzölmüş bir ağ yapısıyla ER süspansiyonu kapladığı görülür. Kritik tanecik hacim yüzdesi kuramsal değerinin deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu kabul edilmiştir.



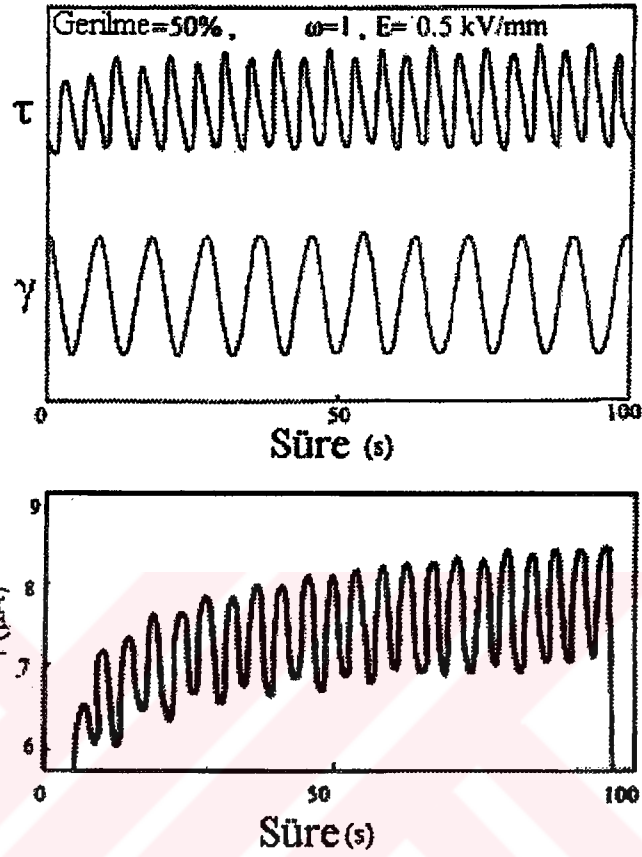
Şekil 2.7. Gerçek modülün (G'/G'_0) tanecik hacim yüzdesi ile değişimi (Φ/Φ_c).



Şekil 2.8. Bir ER süspansiyonda Flory'in jelatin kuramı ile hesaplanan çeşitli yönelmelerin kütle yüzdesi değerlerinin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi. X yönelmiş tanecik sayısı, W_g süzölmüş yönü belirtmektedir.

2.5.4. İletkenlik mekanizması

Bir ER süspansiyonun iletkenlik özellikleri Hao (85) tarafından incelenmiştir ve quasi-tek boyut değişimi alan sıçrama (Quasi-1d-VRH) modeline uygun olduğu bulunmuştur. Alan değişken modeli, başlangıçta iki tanecik arasındaki enerji engelini çok büyük olduğunu kabul etmiş, sıçrama mekanizmasında elektron taşınabilirliğinin tünelleme mekanizmasından daha büyük olduğunu belirtmiştir. Elektron sıçrama prosesi için, Fermi enerjisinin sıcaklık ve enerji engelini başlangıç ve sonuç durumlarına bağlı olduğu belirlenmiştir. Sıçrama aralıklarının çoğunun sıcaklıkla ilişkili olduğu anlatılmıştır. Quasi-1d-VRH modelinde, boyutsal bir değişimin sadece elektronların sıçramasından kaynaklandığı ve diğer durumlarda ise sıçramanın olmadığı kabul edilmiştir. ER süspansiyonların morfolojisi incelenirse, bu model sağlam ve mantıklı olduğu, bir ER akışkanda lif oluşumu gibi yük taşıyıcıların bir elektrottan diğerine transferi tek boyutlu davranış olarak kabul edilmiştir. Dc elektrik alan kuvveti altında ER akışkanın mekanik alana uygulanan titreşim etkisiyle çok ilginç bir davranış sergilediği rapor edilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.9. Oksitlenmiş poliakrilonitril/silikon yağı sistemi için gerilme ve kayma geriliminin açısal frekans ile değişimi.

Oksitlenmiş poliakrilonitril/silikon yağı sistemi için dc elektrik alan frekansı, kayma gerilimi ve iki kat gerilme uygulandığı durum için hesaplanmıştır. Dc alan frekansı ve uygulanan mekanik alanın ilişkisinin Quasi-1d-VRH modeline uygun olduğu elde edilen deneysel sonuçlardan bulunmuştur (86). Bir doğrusal elektronik-mekanik sinyal taşıyıcı sensör kullanılarak, bu davranışın zamanla değişiminin sismograf gibi olduğu önerilmiştir.

2.5.5. Polarizasyon prosesi

Bir ER sistemde polarizasyon oluşumu önemli ölçüde sınırlanmıştır. Genellikle, dört tür polarizasyondan söz edilir; elektronik, atomik, debye ve arayüz polarizasyonları (Wagner-Maxwell polarizasyonu). Eğer tanecik halindeki madde bir iyonik katı ise,

iyonik deęişim polarizasyonunun oluřtuęu dūřunūlur. Debye ve arayūz polarizasyonları elektronik ve atomik polarizasyonlara gōre daha yavař oluřur. Genellikle bu iki polarizasyonun durumu yavař polarizasyon olup dūřuk frekanslı durumlarda gōrūlur. Oysa dięer iki polarizasyon hızlı olup yūksək frekanslı durumlarda meydana gelmektedir.

ER etkinin karřılık vermesi bakımından polarizasyon proseslerinin çok gerçəkçi olmadıęı belirtilmiřtir. Hao (87) tanecik iletkenlięinin bir ER sūspansiyonun karřılık verme zamanına gōre deęiřiminin nasıl olduęunu arařtırmıř ve tanecik yūzey morfolojisinin ER etkiyi nasıl deęiřtirdięini incelemiřtir. Hao ER etkiye arayūzdeki polarizasyonun etkisinin olduęu sonucuna varmıřtır. Bu buluřla iyi bir ER materyal iin būyūk dielektrik kaybı gerektięini önermiřtir. ūnkū sıvı bir dispersiyonda materyal būyūk bir dielektrik kaybı meydana getirirse būyūk bir arayūz polarizasyonu meydana gelebilir. Bu durum dielektrik kaybının meydana geliři gōz nūnde tutulursa daha kolay anlařılabilir.

Heterojen materyallerde toplam polarizasyon, P , aşağıdaki gibi verilebilir.

$$P = P_I + P_D + P_A + P_E, \quad [2.4]$$

P_I , arayūz, P_D , debye, P_A , atomik, P_E , elektronik polarizasyonu gōsterecek řekilde, toplam dielektrik sabiti, ϵ , verilecek olursa;

$$\epsilon = \epsilon_s + \epsilon_I + \epsilon_D + \epsilon_A + \epsilon_E = \epsilon_s + \epsilon_I + \epsilon_D + \epsilon_\infty \quad [2.5]$$

ϵ_I , ϵ_D , ϵ_A , ve ϵ_E arayūz, debye, atomik ve elektronik polarizasyonlara benzetilerek dielektrik sabiti de verilebilir. Statik dielektrik sabiti ϵ_s ile gōsterilirse, yūksək frekans iin dielektrik sabiti de $\epsilon_\infty = \epsilon_A + \epsilon_E$ ile gōsterilebilir. Katı tanecikler iin, dipol yōnlenmelerin biroęu imkansızdır. ūnkū genellikle katılařma molekūle baęlıdır. Kristal rgūnūn oluřumu yada kūuk dipol yōnlenmeler, yūksək elektrik alan kuvveti uygulandıęında oluřur. Burada debye katkısının bir nemi olmayıp baęıntı ařaęıdaki gibi dūzenlenebilir:

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_I + \varepsilon_\infty$$

[2.6]

Çünkü dielektrik sabiti ile dielektrik kaybı birbirinden bağımsız değildir. Dielektrik kaybı sonucunda polarizasyon azalır. Bu durumda demek ki süspansiyonun arayüz polarizasyonu ε_I , toplam dielektrik kaybı ε , değerine oranla oldukça büyüktür. Diğer bir ifadeyle, dispers edilen taneciklerdeki yüksek dielektrik kaybı sonucu süspansiyon ortamında daha büyük bir dielektrik kaybı oluşur. Bu büyük bir arayüz polarizasyonu olduğu anlamına gelir (88).

Ayrıca iki bileşenli homojen ER sistemlerde arayüz polarizasyonunun ER etkiye karşılık verebildiği bulunmuştur (89).

2.6. ER Etkinin Mekanizması

ER akışkanların bulunmasından bu yana ER etkinin mekanizmasının açıklanması amaçlanmıştır. Önceleri ER davranışları incelemek için çeşitli model ve mekanizmalar önerilmiştir. Bu bölümde, maddelerin mikroskobik özelliklerinden makroskobik özelliklerine kadar fiziksel mekanizmaları tartışılmıştır. Bu davranışların modelleri (reolojik modeller gibi) ve ER taneciklerin reolojik karakterizasyonu ayrıntılı olarak tartışılmamıştır. Bundan sonraki bölümde ER mekanizmanın gelişimi kronolojik olarak tartışılacaktır.

2.6.1. Lif yapısı modeli

Lif oluşumu modelinin temeli Winslow (1) tarafından ER süspansiyonda lifleşmiş zincir yapısı oluşumu esas alınarak önerilmiştir. Tanecikler elektrik alan etkisiyle polarlanır ve bir dipol boyunca dizilirler. Polarlanmış tanecikler arasındaki etkileşimler önemli ölçüde artar ve sonuçta ER etki ortaya çıkar. Düzensiz tanecikler polarizasyon ya da iyonik adsorpsiyon durumundan belirli bir miktar yük taşıyarak taneciklerin hareketlerinin düzenlenmesine katkıda bulunurlar. Bu modelde tanecik

polarizasyonu kuvvetli olduğundan birincil polarizasyon modeli olarak adlandırılmıştır.

2.6.2. Elektriksel çift tabaka modeli (EDL)

Elektriksel çift tabaka modeli, Klass (9) tarafından önerilmiş, suyun ER karşılık vermede neden bir anahtar rol oynadığını ve ER etkinin milisaniye mertebesinde meydana geliş nedenini açıklamıştır. Klass lif oluşumunun yavaş olduğunu vurgulamış, ER karşılık verme zamanıyla birlikte vermiş ve bu lif oluşumunun ER davranışın açıklanması için uygun olmadığını belirtmiştir. Eğer ER süspansiyonda su mevcut ise her bir taneciğin etrafında elektriksel çift tabaka oluşur. Elektriksel çift tabaka polarlanabilir veya bozunabilir. Birbirine yakın taneciklerde meydana gelen bozunmalar ile elektriksel çift tabakanın birbiri üzerine etkisi, güçlü elektrostatik itme kuvvetlerini meydana getirir ve böylece ER etki sonlanır. Uejima (21) ve Deinega (22) elektriksel çift tabaka modelini ayrıntılı geliştirerek, ER etkinin suya, alan frekansına ve sıcaklığa bağlılığını açıklamaya çalışmışlardır. Eğer yük sadece bir bölgeye difüze olarak taşınırsa ER etki artar, bu durumda tanecikler arasında yük taşınması zayıflamaya başlar. Bununla birlikte, elektriksel çift tabakanın örtüşmesi sonucu reolojik özelliklerle çeşitli magnetik özelliklerin artması bu model ile tek başına açıklanamaz.

2.6.3. Su/yüzey aktif madde köprü mekanizması

Su köprüsü mekanizması Stangroom (24) tarafından yaş ER akışkanlar için önerilmiş ve iyi bir ER akışkan için aşağıdaki koşulların uygun olduğunu düşünmüştür: (a) Sıvı ortam hidrofilik olmalı, (b) katı tanecikler suyu sevmeli, gözenekli maddenin adsorblama kabiliyeti olmalı ve bir miktar su tutmalıdır, ve (c) tanecik yüzeyindeki suyun ER etkiye katkısı hesaplanmalıdır. Bir elektrik alan kuvveti altında su ile iyonlar gözeneklere taşınır ve bir tanecikten diğerine göç eder. Böylece tanecikler arasında su yapışkan gibi köprü oluşturur. Bu su köprüsü çok güçlü olur ve suyun

yüzey gerilimini artırır. Yüzey aktif maddelerin oluşturduğu her bir köprü Kim (68) tarafından gözlenmiştir. See ve arkadaşları (90) bu kuramı biraz düzenleyerek elektrostatik enerjinin dağılımının önemli ölçüde tanecikler etrafında oluştuğunu iddia etmişlerdir.

2.6.4. Polarizasyon modeli

1985 yılında susuz ER akışkanların bulunmasına kadar elektriksel çift tabaka ve su köprüsü mekanizmasının fiziksel esasları kaybettirdiğine inanılıyordu. Lif oluşumu modeli ile yapılan önemli çalışmalar ve çoğu nicel denemeler taneciklerin etrafındaki yapı değişiminin elektrostatik polarizasyon kuvvetlerinden kaynaklandığını ortaya koymuştur.

Polarizasyon modellerinin amacı, sıvı ve katı taneciklerin dielektrik özellikleri gibi, tanecik hacim yüzdesi ve diğer mikro yapısal özelliklerin birleşmesi (lifleşmiş bir zincir vb) gibi gerçek materyallerin parametreleridir. Fiziksel açıdan ideal düzenli bir ER sistem için, katı dielektrik tanecik (gerçek dielektrik sabiti ϵ_p , çapı $2r$) Newtonian sıvı ortama dağıtılır (gerçek dielektrik sabiti, ϵ_m), elektrostatik kuvveti hesaplanarak dielektrik sabitinin tanecikler arası mesafe ve sıvı ortamın dielektrik sabiti değerlerine bağlılığı ve uygunluğu bulunabilir (90-98). Bu durum aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$F = k\epsilon_m(2r)^2 f^2 E^2 S \quad [2.7]$$

F; elektrostatik kuvvet, k; bir sabit, $f = (g-1)/(g+2)$ ve $g = \epsilon_p/\epsilon_m$, S; tanecik mikro yapısı ile ilgili bir faktör. Kayma modülü doğrusal olarak dielektrik sabiti ile artar, ϵ_p/ϵ_m (96), bu eşitlik yüksek dielektrik sabiti değerine sahip bir taneciğin güçlü bir ER etki verebileceğini gösterir.

Çok yüksek dielektrik sabiti değerine sahip maddeler deneysel olarak kullanılmış, ER akışkandaki katı tanecik fazı ve oluşan güçlü bir ER etki polarizasyon modeli ile

hesaplanmış ve önceden kuramsal olarak belirlenen değerlerle uyumlu olduğu rapor edilmiştir. Bir baryum titanat süspansiyonunun (BaTiO_3 , dielektrik sabiti yaklaşık olarak 2000, kristallik durumuna bağlı olarak), ilginç sonuçlar ortaya koyarak, bir dc elektrik alan kuvvetinde inaktif olduğu (91) ancak, küçük miktarda su absorpladığında (92), yada bir ac elektrik alanla uyarıldığında (93) ise, ER aktif olduğu görülmüştür. Polarizasyon modeli için birçok teori önerilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, ER etkinin elektrik alan frekansı ve tanecığın iletkenliğine bağlılığı gibi reolojik özelliklerin açıklanmasında polarizasyon modelinin de yetersiz olduğu gözlenmiştir.

2.6.5. İletkenlik modeli

Polarizasyon modelindeki bazı sınırlamalardan dolayı iletkenlik modelinde değişiklikler yapılmıştır. Taneciklerarası ve sıvı ortam ile tanecikler arasındaki iletkenlik uyumsuzluğunun, (daha çok dielektrik sabiti), dc elektrik alanda ve düşük frekansta daha baskın bir faktör olduğu görüşü vardır. Bunun yanında, polarizasyon modelinin genelleştirilmesiyle iletkenlik modeli için çok az sayıda görüş sunulmuştur. Örneğin bazı süspansiyonlarda neden negatif ER etki oluştuğu açıklanamamıştır. Atten ve Foulc (56) ER etkinin tanecik-sıvı iletkenliği oranının σ_p / σ_m , $\sigma_p > \sigma_m$; ve $\sigma_p < \sigma_m$ olursa hesaplanabileceğini düşünerek negatif ER etki için bir model önermişlerdir. Bu model Tang (94) ve Wu (95) tarafından ayrıntılı olarak geliştirilmiştir.

İletkenlik modeli ile başarılı bir şekilde açıklanan ER etki polarizasyon modeli ile gerçekleştirilememiştir. Bir ER süspansiyonda akım yoğunluğunun uygulanan gerilim ve sıcaklığa bağlı olduğu daha önceden bilinmektedir. Bununla beraber, Khusid ve Acrivos (96) iletkenlik modelinin süspansiyonun mikro yapısının tamamen şekillendiği durum için kullanılabileceğini iddia etmişlerdir. İletkenlik modelinde, taneciklerin birbirini etkilediği göz önüne alınır, ancak elektrik alan uygulandığında taneciklerin yapısında meydana gelen değişimlere dikkat edilmez. Bu nedenle, ER akışkanın karşılık verme zamanı gibi, dinamik davranışlara açıklama

getirilememiştir. Bu sınırlamalara rağmen çoğu deneysel sonuçlar bu önemli mekanizmayı açıklamak için yeterli olmuştur. Örneğin; bir magnezyum hidroksit/poli(metil fenil siloksan) süspansiyonu için iletkenlik modelinde pozitif ER etki kaydedilmiş, bunun yanında, belirgin bir negatif ER etki de göstermiştir (47).

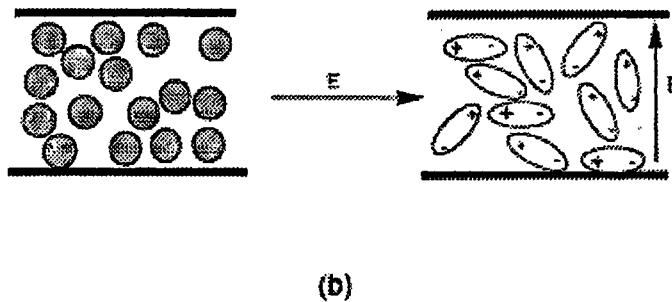
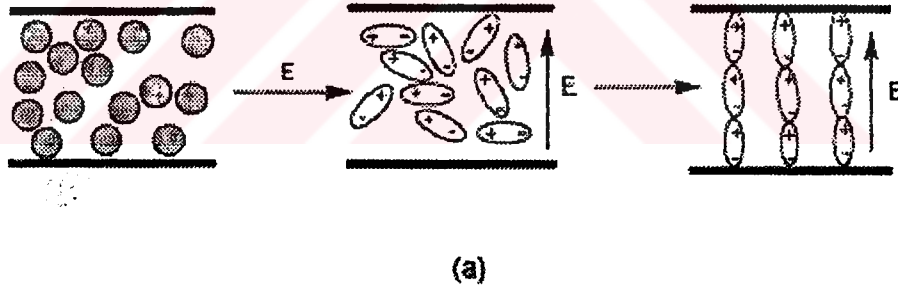
Kısa süreli oluşan geçici polarizasyon ve iletkenlikler statik davranışlar olup, ER akışkanlar için dinamik proses olarak bu modellerde göz önüne alınmamışlardır. Khusid (96) ER akışkanlarda dinamik olayları hesaba katarak, elektrik alan etkisiyle agregasyon ve arayüz polarizasyonunun iletkenliği arttırdığını tespit etmiştir. Kuramsal olarak polarizasyon ve iletkenlik modellerinden daha etkili bir kalitatif kuram geliştirilmiş, ancak deneysel sonuçlarında bir uyumsuzluk olduğu belirtilmiştir. Geliştirilen bu kuram, Khusid'in ER akışkanlar için önerdiği her iki kuram için her zaman geçerli olmamıştır. Dispers edilen taneciklerin ve sıvı ortamın aslında dielektrik dispersiyon olmadıkları, ancak uygulanan elektrik alan kuvvetine bağlı olarak, polarizasyon hızının yavaş bir değişim gösterdiği kabul edilmiştir.

Diğer mevcut modeller polarizasyon ve iletkenlik modellerini içermemesine rağmen, günümüze kadar birçok ER bulgunun açıklanmasında kullanılmıştır (97, 98). Tüm bu modellerin bir takım sınırlamaları mevcuttur. Bir ER süspansiyon için, bileşenlerinin fiziksel özellikleri, çalışma koşulları ve başlangıç gerilimleri önceden bilinemez ancak deneysel olarak yaklaşık değerler belirlenebilir (alan kuvveti, sıcaklık, frekans vb). Bu nedenle iyi bir ER süspansiyonun nasıl bir bileşime sahip olması gerektiği ile ilgili net bir ipucu verilememiştir.

2.6.6. Dielektrik kaybı modeli

Hao ve arkadaşları (99, 100) yaptıkları deneysel çalışmaları esas alarak ER süspansiyonun mekanizması için dielektrik kaybı modelini önermişlerdir. Bu model için iki dinamik aşama ortaya konmuştur. İlk aşama, taneciklerin dielektrik sabiti değerinin etkin olduğu tanecik polarizasyonu aşamasıdır. İkinci aşama ise, tanecik hareketliliğidir. Bu aşamada, elektrik alan kuvveti etkisiyle polarlanan tanecikler bir

doğru boyunca sıralanma yeteneğine sahiptirler (Şekil 2.10). Ayrıca bu aşamada oluşan dielektrik kaybı ile tanecikler daha kararlıdır. İkinci aşama birinci aşamaya göre daha önemli olup, bu aşamada ER tanecikler ER olmayan taneciklerden ayırt edilebilir. Diğer bir ifadeyle, ER tanecik ve ER olmayan tanecik bir elektrik alan etkisi altında polarlanabilir. Bununla beraber, ER tanecik elektrik alan yönünde yönlendirilerek iki elektrot arasında lif yapısı oluşturur. ER olmayan taneciklerin böyle bir yetenekleri yoktur. ER taneciklerin lif oluşturmalarının nedeni, büyük bir yüzey yük sınırlamasının meydana gelmesi ve yüksek dielektrik kaybının olmasıdır (yaklaşık olarak 0,1 ile 1000 Hz arasında). Tanecikler zayıf elektrik alan kuvveti etkisinde uyarılarak düzgün hareket ederler. ER taneciklerin bir elektrik alan kuvveti altındaki davranışı X-ray kırınımı kullanılarak ortaya çıkarılmıştır (101, 102). ER olmayan taneciklerde dielektrik kaybı düşük olduğundan yüzeyleri yeterince yüklenmez. Buna rağmen polarlanabilir ve zincir yapısı oluşturma eğilimindedirler (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. ER tanecikler ve ER olmayan taneciklerin elektrik alan uygulanmadan ve elektrik alan uygulandıktan sonra sergiledikleri davranışların şematik gösterilişi. (a) ER tanecik; (b) ER olmayan tanecik.

ER karşılık vermede deneysel olarak neden büyük bir dielektrik kaybı meydana geldiğinin anlaşılabilmesi için kuramsal bir yaklaşım geliştirilmiştir (100). ER akışkan sıvı halden (tanecikler sıvı ortamda rastgele durumdayken) katı bir hale (iç merkezli kristal lifleşmiş zincir yapısı) geçtiğinde, ER sistemin entropisi önemli ölçüde azalır. Bu olayın temeli, Hao tarafından (100) kuramsal olarak ortaya konmuş ve tanecik dielektrik kaybı maksimum sınır değeri 0,10 dan daha büyük olduğunda, iyi bir sonuç olduğu deneysel olarak kabul edilmiştir (74). Pozitif ve negatif ER etkinin ölçüsü, ER etkide arayüz polarizasyonunun ana etken olduğu varsayılarak türetilmiş ve bağıntı 2.8 önerilmiştir.

$$\frac{d\varepsilon_{sp} / dT}{d\varepsilon_{sm} / dT} < \frac{(1+3\Phi)(2\varepsilon_{sm} + \varepsilon_{sp})^3 + 54\Phi^2 \varepsilon_m (\varepsilon_{sp}^2 - 1.5\varepsilon_{sm}\varepsilon_{sp} - \varepsilon_{sm}^2)}{27\Phi^2 \varepsilon_{sm}^2 (\varepsilon_{sp} - 4\varepsilon_{sm})} \quad [2.8]$$

$$\frac{d\varepsilon_{sp} / dT}{d\varepsilon_{sm} / dT} > \frac{(1+3\Phi)(2\varepsilon_{sm} + \varepsilon_{sp})^3 + 54\Phi^2 \varepsilon_m (\varepsilon_{sp}^2 - 1.5\varepsilon_{sm}\varepsilon_{sp} - \varepsilon_{sm}^2)}{27\Phi^2 \varepsilon_{sm}^2 (\varepsilon_{sp} - 4\varepsilon_{sm})} \quad [2.9]$$

Eğer $\varepsilon_{sp} < 4\varepsilon_{sm}$ ise, fiziksel olarak $\frac{d\varepsilon_{sp}}{dT}$ nin sıfırdan küçük olması olanaksızdır, bu zayıf yada negatif ER etkinin olduğu durumu ifade eder. Son zamanlarda Teflon/silikon yağı sistemi için bulunan deneysel sonuçlar (103) süspansiyonun bir pozitif ER etkiden negatif bir ER etki göstermesine, sadece tanecik hacim yüzdesi değişiminin neden olduğu belirtilmiştir.

Dielektrik kaybı mekanizmasının temeli açıklanarak gerilim bağıntısı türetilmiştir. ER etkide arayüz polarizasyonunun katkısının olduğu varsayılmış ve ER taneciğın elektrik alan kuvveti altında iç merkezli tetragonal bir yapıya dönüştüğü, bu gerilim ifadesi ile belirlenmiştir (101).

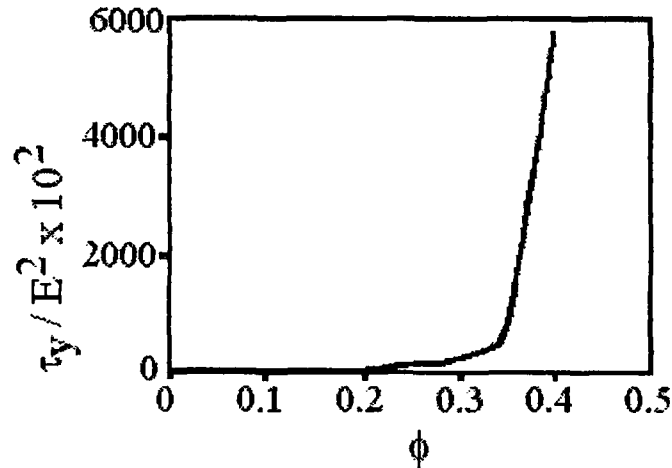
$$\tau_y = \frac{126\phi^2 E^2}{4\pi(1-\phi)-18\phi} \left\{ \begin{aligned} & -\frac{3\epsilon_{sm}(\xi^2 + \xi - 2)}{(2+\xi)^3} + \frac{2\beta_m T(\xi^2 - 1.5\xi - 1)(\epsilon_{sm}^2 + \epsilon_{sm} - 2)}{(2+\xi)^3} + \\ & \frac{T\beta_p p(\xi - 4)(\epsilon_{sm}\xi + 2)^2}{(2+\xi)^3} \end{aligned} \right\} \quad [2.10])$$

Bu eşitlikte sırasıyla; τ_y artık gerilim, β_m ve β_p sıvı ve katı ortamın genleşme katsayılarıdır. $\xi = \epsilon_{sp} / \epsilon_{sm}$, $p = ((n-1)p_s - (n+2)p_\infty)$, n 4 ve 19,7 arasında bir sabit,

$$p_s = \frac{\epsilon_{sp} - 1}{\epsilon_{sp} + 2}, \text{ ve } p_\infty = \frac{\epsilon_{\infty p} - 1}{\epsilon_{\infty p} + 2} \text{ şeklinde ifade edilebilir.}$$

Bağıntı [2.10] da bir ER akışkanın geriliminin uygulanan elektrik alanın karesiyle arttığı, tanecik hacim yüzdesi ve sıvı ortamın dielektrik sabiti değerlerinin deneysel çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür (69, 82). Ayrıca, dağıtılan katı materyal için dielektrik kaybı sınırı değerinin 0,1 den büyük değerler için deneysel ve kuramsal olarak kanıtlanmıştır (104).

Dielektrik sabiti yaklaşık olarak 150 olan materyaller potansiyel olarak iyi ER etki gösterir. Büyük dielektrik sabiti olan materyaller daima iyi ER etki göstermezler. En iyi örnek BaTiO₃/silikon yağı sistemi verilebilir.



Şekil 2.11. $\tau_y / E^2 \times 10^2$ oranının tanecik hacim yüzdesi ile değişimi. $\xi=10$, $d\epsilon_{sp} / dT=0,4$.

Hao ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu ifadede, farklı elektrik alan frekansında dielektrik sabiti ve ER etkinin artış nedeni, deneysel olarak Ikazaki ve Kawai (77, 78) tarafından tespit edilmiştir. Bağlantı polarizasyon hızının neden daha yavaş olduğunda güçlü bir ER etki verdiğini vb. açıklar. Diğer bir ifadeyle, gerilim bağlantısının temeli dielektrik kaybı modelinde iyi bir açıklama ile verilir ve çoğu geçerli olarak ER davranışta gözlenmiştir (105, 106).

Hao tarafından geliştirilmiş olan dielektrik kaybı modeli, ER akışkanların fiziksel parametreleri ve gerilim arasında bir ilişki kurularak yüksek performanslı ER akışkanların nasıl hazırlanması gerektiğini göstermektedir. Bu modele göre; sıvı bir ortam ve katı bir materyal kullanılmalıdır. Tanecik ile sıvının dielektrik sabiti oranı yaklaşık olarak 50 olmalıdır. Buna ilave olarak, katı materyal büyük bir dielektrik kaybı değerine sahip olmalıdır (0,1 den daha büyük olmamalı).

2.7. ER Akışkanların Potansiyel Uygulama Alanları

ER akışkan kolay ve hızlı olarak bir sıvıdan bir katı haline dönüşebilmekte ve tersinir olarak bir elektrik alanda bu davranışı sergileyebilmektedir. Böylece mekanik ve elektronik arabirimlerde taşıyıcı ve kontrol sıvısı olarak kullanılabilir (107). Bugüne kadar birçok ER araç önerilmiş ve patentleri alınmıştır. Debriyaj (108), fren (109), titreşim sönümleyen sistemler (110), aktivatör (hareket sağlayan sistemler) (111), yakıt enjeksiyon valfleri (112), hidrolik valfler, ve robot kontrollü sistemlerde. Bu araçlar arasında ER titreşim sönümleyen sistemler özellikle dikkate alınmalıdır (113). Çünkü bu araçlar için çok yüksek bir kayma gerilimi yada çok geniş bir sıcaklık aralığı gerekli değildir. ER akışkanların potansiyel uygulama alanları için, çoğu titreşim sönümleyen sistemler, şok absorplayiciler gibi, robot kolları, motor kulakları (4), taşıma titreşim sönümleyicileri (114), sismik kontrollü inşa edilen gökdelenler (115) önerilmiştir. Bunlara ilave olarak, fotonik kristal algılayıcı, lamba anahtarı, mekanik cilalayıcı, monitörler, mürekkepli yazıcılar, insan kas uyarıcıları (4), mekanik algılayıcılar yada sismograflar (114) gibi ER akışkanların kullanılacağı birçok alan gelecekte geliştirilecektir.

ER araçların henüz ticarileştirilememesinin nedeni olarak bazı sorunlar öne sürülmüştür. Bunlar: (a) kayma gerilimlerinin yeterli olmayışı, (b) yeterli geniş çalışma sıcaklığı aralığının olmayışı; çünkü ER etki 100°C'den daha yüksek sıcaklıklarda çok büyük azalmalara maruz kalmaktadır, (c) ER süspansiyonlar kolloidal kararlılığa karşı etkisiz ve tortu bırakmaktadır. Bir faz ayrımı oluşmakta ve ER etki elde edilememektedir, (d) ER akışkan bazen fonksiyonsuz olduğu durumlarda tortu bırakmaktadır. Tortu bırakma problemlerini giderme ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır (116). Bu alandaki sınırlayıcı faktör hala bir bütün olarak çok iyi performans gösterebilecek ER akışkanların sentezlenememiş olmasıdır. ER teknolojisi eğer bu sınırlamaları yenebilirse hızla gelişecektir.

ER akışkanlar potansiyel uygulamaları çok geniş olan akıllı materyallerdir. Heterojen ER akışkanlar ile yapılan çalışmalar literatürde büyük bir yer kaplamaktadır. Heterojen ER akışkanların ana problemi taneciklerin tortu bırakmalarıydı. Son zamanlarda geliştirilen homojen ER akışkanların geniş çalışma sıcaklığı aralığının heterojen ER akışkanlardan daha üstün olduğu gözlenmiştir.

Gelecekteki çalışmalar yüksek performanslı ER akışkanların güçlü bir ER etki vermesi ve çökelme problemlerinin giderilmesi üzerine olacaktır. ER etkinin mekanizması için fiziksel modeller önerilecek ve ER aygıtlar için düzenlenecektir. ER akışkan hazırlanmasındaki güçlükler kesin olarak giderilerek, ER aletler hızla ticarileştirilecektir. ER sensörler, ER sönmüleyici sistemler, ER mürekkepli yazıcı ve ER cilalayıcılar gibi yarı iletken endüstriyel kısımlar öncülük edeceklerdir. Çünkü, bu aletlerle aşırı miktarda ER akışkan gerektirmeden, endüstriyel olarak uzun süre bir kullanım imkanı olabilecektir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Monomerler:

HEMA: 15 mmHg ve 35°C sıcaklıkta vakumda distillendi ve kullanılıncaya kadar derin dondurucuda saklandı.

4-Vinil Piridin: 15 mmHg ve 25°C sıcaklıkta vakumda distillendi ve kullanılıncaya kadar derin dondurucuda saklandı.

Başlatıcılar:

Potasyumpersülfat: (Aldrich), toluenden iki kez kristallendirildi. Vakum etüvde kurutularak kullanıldı.

Diğer kimyasallar: Tetrahidrofuran (THF), etanol, metanol, toluen, kloroform, n-bütanol, aseton, dimetilformamit (DMF) Merck marka analitik saflıkta olup temin edildikleri şekilde kullanıldı. Lityum hidroksit, paratoluensülfonikasit monohidrat (PTSA.H₂O), n-oktan, tert-bütanol, dimetilsülfoksit ve silikon yağı ($\rho = 0,97$, $\eta = 2000$ mPas, $d = 0,965$ g/cm³, $\epsilon = 2,61$ $t = 25^\circ\text{C}$) ise Aldrich marka analitik saflıkta olup, temin edildikleri şekilde kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Dinamik Işık Saçılımı Spektrometresi: (Malvern Mastersizer E version 1.2 b, 18 mm çapında He-Ne laser kaynağına sahip, İngiltere). Gazi Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde kullanıldı.

Reometre: ThermoHaake RS600 (Almanya) 0,001-1500 s⁻¹ aralığında kayma hızı sağlayabilen paralel plate (35 mm çapında) tork reometre.

Element Analizi cihazı: LECO-CHNS-9320 model, TÜBİTAK EAL

FTIR spektrometresi: Mattson- Model 1000

NMR spektrometresi: 400 MHz Brooker 400DPX Avonce, TÜBİTAK EAL

Vakum etüvü : Heraeus VT 5042 Ek Model.

Yüksek gerilim güç kaynağı: 0-10 kV dc güç üretebilen.

HP 4192 A LF Impedance Analyzer.

Vakum distilasyon düzeneği.

GPC: Waters Associates Instruments, Waters styragel column HR2 + HTGE, stiren-divinilbenzen kopolimer partikülleri, numune akış hızı 1 mL/dk, dedektör RI Waters 410 model, HPLC Waters 510 HPLC pump, integratör Waters 746, TÜBİTAK EAL.

3.3. Poli(HEMA)/poli(4-VP) Kopolimerlerinin Sentezi

Kopolimer sentezi için $K_2S_2O_8$ başlatıcı 50 mL THF içerisinde çözülerek üç boyunlu balona konuldu. Daha sonra sentezlenen altı kopolimerden her biri için sırayla 10, 10, 10, 15, 20, 25 mL HEMA çözeltisi damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Tepkime azot atmosferinde ve geri soğutucu altında, 60°C sabit sıcaklıkta 2 saat boyunca sürdürüldü. Bu süre sonunda sırasıyla her bir kopolimer için 15, 20, 25, 10, 10, 10 mL 4-VP çözeltisi damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Tepkime aynı sıcaklıkta 24 saat boyunca $N_{2(g)}$ atmosferinde sürdürüldü. Bu süre sonunda elde edilen poli(HEMA)/poli(4-VP)/çözücü karışımına 250 mL n-hekzan ilave edildi. Böylece kopolimer çöktürüldü. Süzgeç kağıdından süzülerek kopolimer çözücünden ayrıldı. Vakum etüvünde 2 gün süreyle düşük basınçta, 25°C'da kurutularak karakterizasyon çalışmaları için hazır hale getirildi. Bu şekilde çeşitli zincir uzunluklarında sentezlenen poli(HEMA)/poli(4-VP) kopolimerleri sırasıyla KOP1, KOP2, KOP3, KOP4, KOP5 ve KOP6 olarak kodlandı.

3.4. Poli(HEMA)/poli(4-VP) Kopolimerinin Kısmi Hidrolizi

Kopolimerler, ER çalışmalarda kullanılmak üzere $PTSA.H_2O_{(aq)}$ ile ($\frac{m_{polimer}}{m_{PTSA.H_2O}} = 10$)

60°C sıcaklıkta, 30 dakika süreyle, n-bütanol içerisinde çözülüp, 0,1 M $LiOH_{(aq)}$ çözeltisi ile muamele edilerek, lityum tuzuna dönüştürüldü. Elde edilen polimerik tuzlar (iyonomerler) daha sonra saf su ile birkaç defa yıkanarak içerisinde kalmış olan $LiOH$ 'dan arındırıldı. Kopolimer tuzları, yıkama işlemlerinden sonra vakum etüvünde 50°C'da 48 saat süreyle kurutuldu, karakterizasyon ve ER çalışmaları için hazır hale getirildi.

3.5. Tanecik Büyüklüğü Tayini

Kopolimer tuzlarını ER ölçümlere hazır hale getirebilmek için tanecik büyüklüğü uygun aralığa getirilmeye çalışıldı. Bu amaçla vakum etüvde kurutulmuş olan iyonomerler üç boyutlu bir değirmende 4, 8, 12, 16 saat sürelerde öğütüldü. Toz haline getirilen iyonomerlerin tanecik büyüklüğü, dinamik ışık saçılımı cihazı ile (Malvern Mastersizer E version 1.2 b, 18 mm çapında He-Ne laser kaynağına sahip) tayin edildi. Su içerisinde dağıtılan tanecikler 20°C’da sürekli karıştırılarak ölçümler alındı. Toplanan veriler Malvern bilgisayar programı ile değerlendirildi.

3.6. İyonomerlerin İletkenlik ve Dielektrik Sabitleri Tayini

İyonomerlerin iletkenlikleri HP 4192 A LF Impedance Analyzer cihazında Ohm yasasına uygun olarak potansiyel taraması yapılarak ölçüldü. Ölçümlerde 0,5 mm x 0,5 mm x 0,1 mm boyutlarında polimerik kesitler kullanıldı. 20°C sıcaklıkta ara yüzey durumlarının katkısını azaltmak için 1 MHz’de çalışıldı.

3.7. Süspansiyon Hazırlanması

Öğütülerek belirli tanecik büyüklüğüne getirilen iyonomerlerin, silikon yağı içerisinde çeşitli derişimlerde (% 5-30, m/m) süspansiyonları hazırlandı. Çökelmeye karşı kolloidal kararlılık deneyleri için hazır hale getirildi.

3.8. Kolloidal Kararlılık Tayini

ER akışkanlar olarak kullanılan süspansiyonların uygulama alanları açısından karşılaşılan en büyük güçlüklerden biri çökelmeye karşı gösterdikleri kararsızlık ve tortu bırakmalarıdır. Bu durum ER akışkan hazırlanmasında önemli bir sorundur. Kararlı bir dispersiyondan beklenen, uzun bir zaman aralığında dispers olmuş fazın dağılma ortamında asılı kalabilmesidir. Bu amaçla silikon yağı içerisinde c=%5-30 (m/m) derişimde hazırlanan süspansiyonlar 20°C sıcaklıkta, sabit sıcaklık

banyosunda bekletildi. İlk çökelmenin görüldüğü an süspansiyonun kolloidal kararsızlık süresi olarak tespit edildi.

3.9. Promoter Etkisi

Belirli derişimlerde hazırlanan iyonomerlere su, etanol, etanolamin, gliserin ve sodyumlaürilsülfat gibi ER aktivite artırıcı polar gruplar taşıyan maddeler ilave edilerek önce paralel plaka elektrotlar arasında sonra RS600 elektro-reometresinde ölçümler alındı. Promoter ilavesinin süspansiyonların ER aktivitelerine etkisi araştırıldı.

3.10. Viskozimetrik Ölçümler

Kopolimerlerin intrinsik viskoziteleri n-bütanol içerisinde Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'da ölçüldü.

3.11. Paralel Plaka Elektrotlar ile Yapılan Ölçümler

İyonomerlerin yalıtkan silikon yağı içerisinde hazırlanan çeşitli derişimlerdeki süspansiyonlarının ER aktiviteleri paralel plaka elektrotlar arasında yapılan akış ölçümleri ile belirlendi. Bu amaçla süspansiyonların elektrik alan uygulanmadan ve çeşitli elektrik alan kuvvetlerinde (0-10 kV/mm arası, her kademede 0,5 kV artırılarak) akış süreleri ölçüldü. Akış ölçümleri oda sıcaklığında yapıldı.

3.12. Elektroeometre ile Yapılan Ölçümler

İyonomerlerin silikon yağı içerisinde, çeşitli derişimlerde hazırlanan süspansiyonlarının ER aktiviteleri üzerine kayma hızı, derişim, sıcaklık, elektrik alan kuvveti ve frekansın etkisi Thermo-Haake RS600 model paralel plate tork reometre ile incelendi. Bu çalışmalar için kütlece %5, %10, %15, %20, %25 ve %30'lük derişimlerde süspansiyonlar hazırlandı. Bu süspansiyonların çeşitli elektrik alan kuvvetleri (0-2 kV/mm), değişik kayma hızları ($0,001-1000 \text{ s}^{-1}$) ve 0,001-100 Hz frekans aralığında elektroeolojik davranışları incelendi.

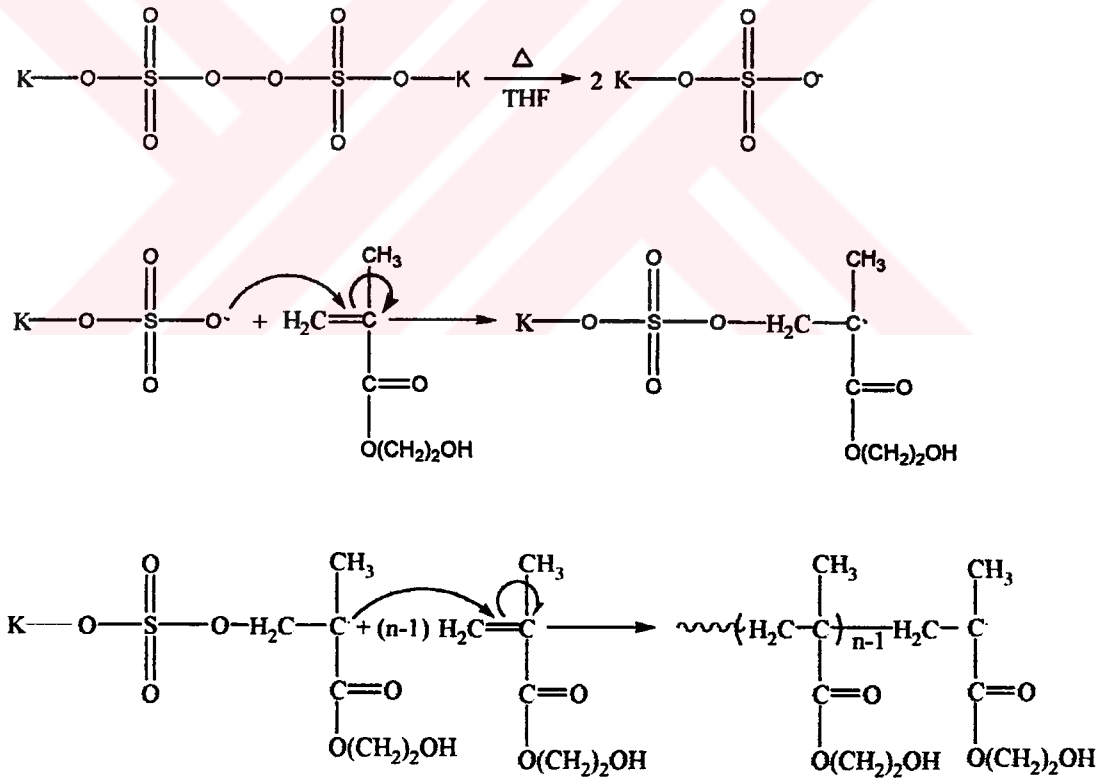
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

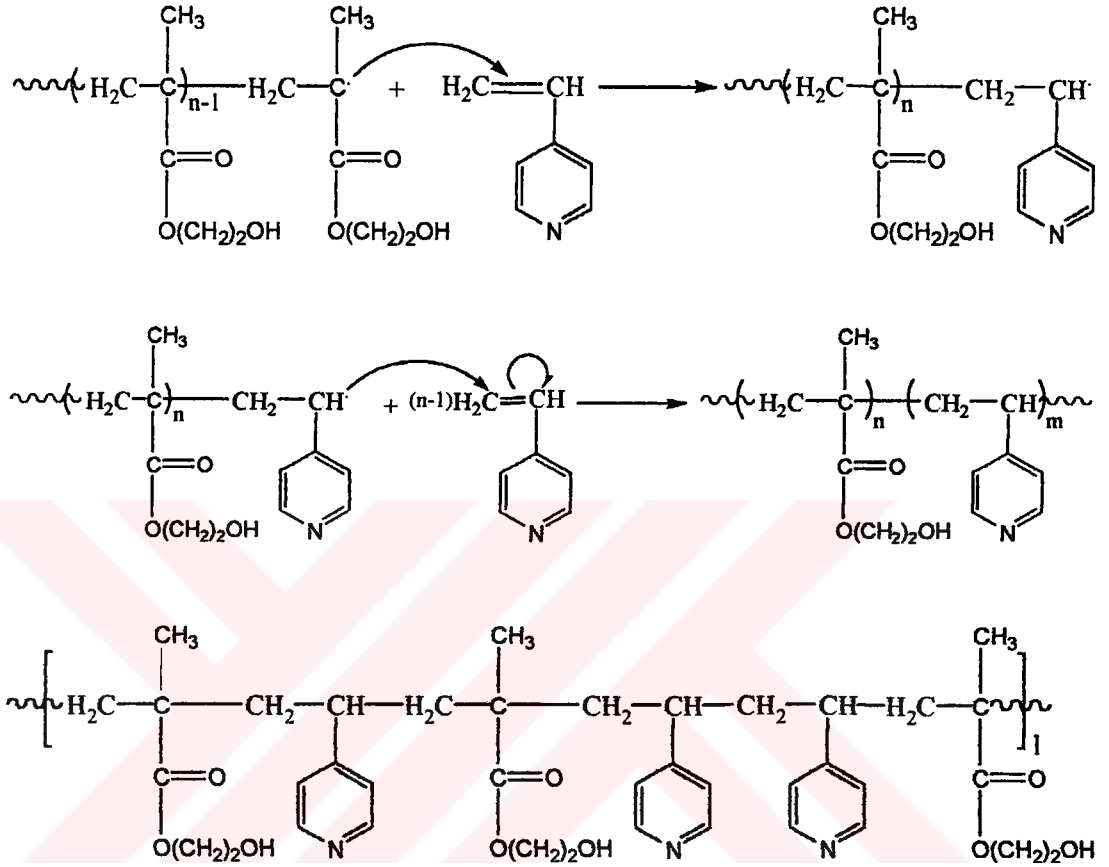
4.1.1. Poli(HEMA)/poli(4-VP) kopolimerlerinin sentezi

Kopolimerlerin radikalik yöntem ile potasyum persülfat başlatıcı kullanılarak polimerleşmesi aşağıdaki basamaklarda gerçekleştirildi.

i) Poli(HEMA)'nın Sentezi:

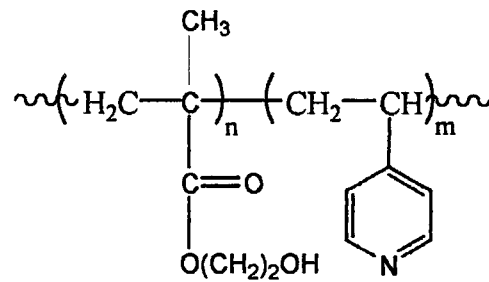


ii) Rastgele kopolimerleşme reaksiyonu:



$$l = m + n$$

Kopolimerler çeşitli yöntemlerle karakterize edildi ve yapısının aşağıdaki şekilde olduğu anlaşıldı.



4.1.2. ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi

Kopolimerler için Çizelge 4.1'de ^1H -NMR spektrumu, Çizelge 4.2.'de ^{13}C -NMR spektrumu ve Çizelge 4.3.'te ise ^1H -NMR spektrumlarından hesaplanan bazı değerler verildi. Çözücü olarak DMSO (d_6) kullanıldı.

Çizelge 4.1. Kopolimerler için ^1H -NMR absorbans değerleri.

	KİMYASAL KAYMA (δ , ppm)					
Fonksiyonel grup	KOP 1	KOP 2	KOP 3	KOP 4	KOP 5	KOP 6
$-\text{CH}_3$	1,8	1,9	1,8	1,8	1,9	1,9
$-\text{CH}_2-\text{C}-$	3,4	3,5	3,5	3,5	3,5	3,4
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	4,0	4,1	4,0	4,0	4,0	4,1
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$	4,8	4,8	4,8	4,9	4,8	4,9
$\text{Ar}-\text{CH}$	6,7	6,8	6,7	6,7	6,8	6,8

Çizelge 4.2. Kopolimerler için ^{13}C -NMR absorbans değerleri.

	KİMYASAL KAYMA (δ , ppm)					
Fonksiyonel grup	KOP 1	KOP 2	KOP 3	KOP 4	KOP 5	KOP 6
$-\text{CH}_3$	20	20	20	19	20	19
$-\text{CH}_2-\text{C}-$	66	68	67	68	67	68
$-\text{C}=\text{O}$	168	168	168	168	168	168
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	60	60	60	60	59	60
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$	40	40	40	40	40	40
$\text{Ar}-\text{CH}$	127-137	128-136	128-137	128-136	127-136	127-136

Kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumlarından monomer mol oranı, proton oranı, dönüşüm oranı ile % kopolimer bileşimi hesaplandı. Elde edilen bu değerlerden kopolimerlerin rastgele bir zincir yapısına sahip olduğu tespit edildi.

Çizelge 4.3 Kopolimerler için ^1H -NMR spektrumlarından hesaplanan bazı değerler

	KOP 1	KOP 2	KOP 3	KOP 4	KOP 5	KOP 6
Mol oranı (HEMA/4-VP)	0,59/1,00	0,44/1,00	0,35/1,00	1,33/1,00	1,77/1,00	2,22/1,00
Proton oranı (HEMA/4-VP)	1,82/1,00	1,41/1,00	0,81/1,00	2,94/1,00	3,19/1,00	6,02/1,00
Dönüşüm oranı (HEMA/4-VP)	1,01/1,00	0,99/1,00	0,99/1,00	0,99/1,00	0,99/1,00	0,99/1,00
% Kopolimer bileşimi (HEMA/4-VP)	47/53	44/56	43/57	42/58	55/45	56/44

4.1.3. FTIR spektroskopisi

Çizelge 4.4’de kopolimerler için FTIR spektrumu verileri görülmektedir. Elde edilen bu absorpsiyon değerlerinden kopolimerler için beklenen karakteristik pik değerleri elde edilmiş olup, kopolimerleşme için kanıt olarak kabul edilebilir.

Çizelge 4.4 Kopolimerler için FTIR spektrumu değerleri

Fonksiyon el grup	KOP 1	KOP 2	KOP 3	KOP 4	KOP 5	KOP 6
-OH	3425 cm^{-1}	3430 cm^{-1}	3430 cm^{-1}	3430 cm^{-1}	3430 cm^{-1}	3425 cm^{-1}
Ar-CH	3040 cm^{-1}	3040 cm^{-1}	3040 cm^{-1}	3040 cm^{-1}	3040 cm^{-1}	3040 cm^{-1}
-CH	2845 cm^{-1}	2840 cm^{-1}	2845 cm^{-1}	2840 cm^{-1}	2845 cm^{-1}	2845 cm^{-1}
-C=O	1715 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1715 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1720 cm^{-1}
-C=N	1580 cm^{-1}	1580 cm^{-1}	1580 cm^{-1}	1580 cm^{-1}	1570 cm^{-1}	1570 cm^{-1}
-C-O	1100 cm^{-1}	1100 cm^{-1}	1090 cm^{-1}	1100 cm^{-1}	1090 cm^{-1}	1100 cm^{-1}

4.1.4. GPC analizleri

Kopolimerlerin molekül kütlelerini GPC yöntemiyle tespit etmek amacıyla THF içerisinde her bir kopolimerin 0,05g/mL derişiminde çözeltileri hazırlandı. GPC analizleri TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarlarında yapıldı. Kalibrasyon

için molekül kütlesi ve dağılımı bilinen polistiren standart numuneler kullanıldı. Waters 510 HPLC pompadan 1 mL/dk akış hızında geçen numune waters 410 diferansiyel refraktometre ile kaydedildi. Kolon sıcaklığının 40°C, dedektör sıcaklığının ise 37 °C olduğu ortamda ölçümler alındı. GPC analizlerinden kopolimerlerin bünyesinde homopolimerler olduğu belirlendikten sonra, kopolimerler fraksiyonlandırılıp homopolimerler ayrıldıktan sonra, sayıca ortalama molekül kütleleri tekrar tayin edildi. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.5.'da verildi.

Çizelge 4.5 Kopolimerler için GPC yöntemiyle elde edilen mol kütleleri.

	KOP 1	KOP 2	KOP 3	KOP 4	KOP 5	KOP 6
$\overline{M}_w$	113000	171000	164000	202000	197000	190000
$\overline{M}_n$	94000	100000	102000	126000	123000	135000
$\overline{M}_v$	79000	84000	86000	105000	109000	113000
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	1,5	1,7	1,6	1,6	1,6	1,4

4.1.5. Viskozite ölçümleri

Kopolimerlerin viskozite ölçümleri 25,0 ± 0,1°C'deki sabit sıcaklık banyosunda Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak belirlendi. Bu işlem için derişimi 1,00 g/dL olacak şekilde 25 mL n-bütanol içerisinde kopolimer çözeltileri hazırlandı. Her kademedede 5 mL seyreltme yapılarak 4 farklı derişim için akış süresi ölçümleri alındı. Limit viskozite sayıları $[\eta]$ grafiksel yöntemle bulundu. Elde edilen değerler Çizelge 4.6'da verildi.

Çizelge 4.6 Kopolimerler için limit viskozite ve viskozite ortalama molekül kütlesi değerleri.

	KOP 1	KOP 2	KOP 3	KOP 4	KOP 5	KOP 6
$[\eta]$ dL/g	1,72	1,75	1,81	2,06	2,11	2,17
$^* \overline{M}_v$	79000	84000	86000	105000	109000	113000

*Not: Mark-Houwink bağıntısında 25 °C'de n-bütanol içerisinde homopoli(HEMA) ve homopoli(4-VP) için verilen K ve α değerlerinin aritmetik ortalaması olan sırasıyla $K = (2,7 \times 10^{-4}) + (8,5 \times 10^{-4}) / 2 = 5,6 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0,59 + 0,83 / 2 = 0,71$ değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

4.1.6. Uç grup analizleri

Uç grup analizi için her bir kopolimer numunesinden 0,1 g kopolimer hassas tartıda tartılıp 50 mL n-bütanolde çözüldü. Çözelti üzerine 1,0 N potasyum hidroksitin n-bütanoldeki çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra üzerine birkaç damla fenolftalein belirteci damlatılarak potasyum hidroksitin fazlası 1,2 M HCl(aq) ile pembe renk kayboluncaya kadar titre edildi. Kopolimerlerdeki ester sayısı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı ve poli(HEMA) bloğunun ortalama mol kütlesi tespit edildi. Elde edilen veriler Çizelge 4.7 de verildi.

$$\text{Ester sayısı} = \frac{m_{\text{KOH}} [V_1 N_{1(\text{KOH})} - V_2 N_{2(\text{HCl})}]}{m_{\text{polimer}}} \quad [4.1]$$

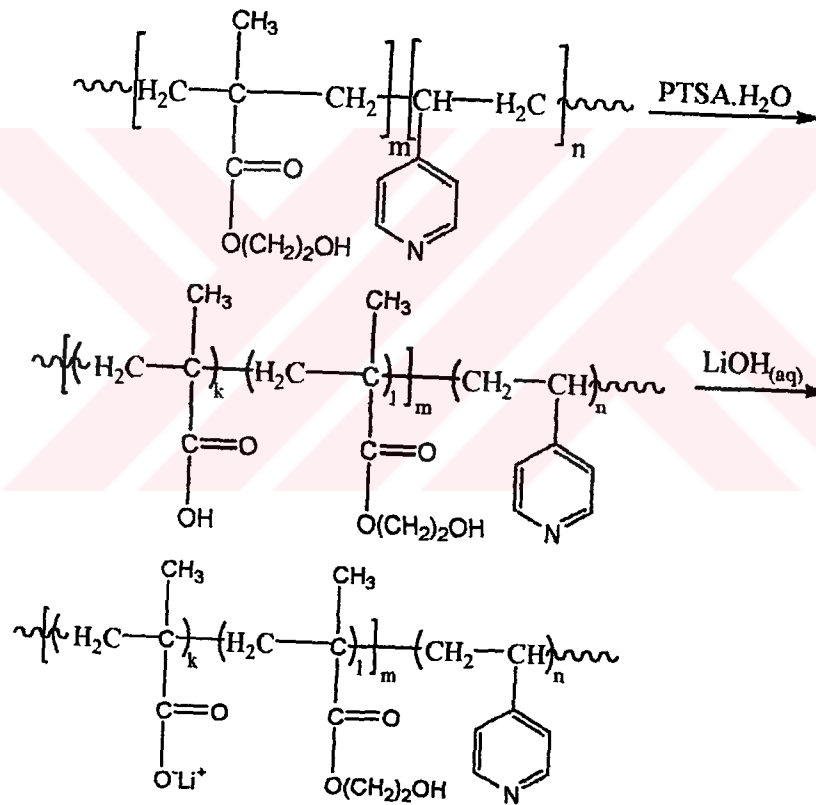
Çizelge 4.7 Uç grup analizi ile elde edilen kopolimerdeki HEMA'nın mol kütlesi sonuçları

	KOP 1	KOP 2	KOP 3	KOP 4	KOP 5	KOP 6
Ester sayısı	352	268	246	346	442	498
M_{HEMA} (Uç grup)	37000	35000	32000	44000	57000	64000
$M_{4\text{-vp}}$ (Fark)	57000	65000	70000	82000	66000	71000
$\overline{M}_n$ (Kopolimer) (GPC'den)	94000	100000	102000	126000	123000	135000

4.1.7. Kopolimerlerin kısmi hidrolizi

Kopolimerler $\text{PTSA.H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ ile muamele edilip ($\frac{m_{\text{kopolimer}}}{m_{\text{PTSA.H}_2\text{O}}} = 10$) kısmen hidroliz edildikten sonra, $\text{LiOH}_{(\text{aq})}$ hidroksit çözeltisi ile yıkanarak lityum tuzuna dönüştürüldü. Kopolimerler için hidroliz tepkime mekanizması aşağıda gösterilmiştir.

i) Hidroliz tepkimesi:



burada; $m = k + 1$ dir.

Kopolimerlerin element analizi TÜBİTAK EAL'de gerçekleştirildi. Kopolimerler ve tuzları için element analizi sonuçları Çizelge 4.8 ve 4.9'da verildi. Bu sonuçlardan hesaplanan kopolimerlerin % bileşimleri de Çizelge 4.10'da verildi. Sonuçlardan görüldüğü gibi deneysel verilerin kuramsal hesaplamalarla uyum içerisinde olduğu söylenebilir. Ayrıca % kopolimer bileşimlerinin uç grup analizi yöntemiyle hesaplanan değerlerle orantılı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.8 Kopolimerlerin kuramsal ve deneysel element analizi sonuçları.

		% C	% H	% O	% N
KOP1	Hesaplanan	71,60	6,96	12,62	8,82
	Bulunan	64,18	6,85	12,10	6,58
KOP2	Hesaplanan	72,09	6,94	11,67	9,09
	Bulunan	67,54	6,71	11,61	7,04
KOP3	Hesaplanan	72,60	6,92	10,92	9,36
	Bulunan	67,45	6,32	10,82	7,15
KOP4	Hesaplanan	71,10	7,70	15,20	7,00
	Bulunan	63,98	6,15	14,88	5,81
KOP5	Hesaplanan	71,30	7,70	15,20	6,80
	Bulunan	61,85	6,60	15,10	5,44
KOP6	Hesaplanan	71,40	7,70	18,90	6,70
	Bulunan	68,92	6,73	18,10	6,09

Çizelge 4.9 İyonomerlerin kuramsal ve deneysel element analizi sonuçları

		% C	% H	% O	% N	% Li
KOP1Li	Hesaplanan	69,92	6,04	11,96	6,41	2,01
	Bulunan	64,12	6,00	11,80	6,32	2,00
KOP2Li	Hesaplanan	69,84	6,54	11,07	8,69	1,90
	Bulunan	64,02	6,21	11,01	6,64	1,86
KOP3Li	Hesaplanan	69,75	6,52	10,42	8,86	1,91
	Bulunan	64,74	6,12	10,32	6,65	1,67
KOP4Li	Hesaplanan	71,04	7,23	14,72	6,50	1,84
	Bulunan	64,18	6,15	14,38	5,31	1,25
KOP5Li	Hesaplanan	71,06	7,62	14,62	6,38	1,72
	Bulunan	64,32	6,62	14,51	5,44	1,61
KOP6Li	Hesaplanan	71,08	7,71	18,40	6,20	1,76
	Bulunan	64,48	6,73	17,61	5,89	1,60

Çizelge 4.10 Element analizinden hesaplanan kopolimer bileşimleri.

	KOP 1	KOP 2	KOP 3	KOP 4	KOP 5	KOP 6
% Kopolimer Bileşimi (HEMA/4-VP)	39/61	35/65	31/69	35/65	46/54	47/53

4.1.8. İyonomerlerin tanecik büyüklüğü tayini

Elektroreolojik çalışmalarda tanecik büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. Elektroreolojik etkinin tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu etkileşimler sonucu tanecikler zincir yapısı oluşturur. Zincir yapısının yerçekimine karşı dayanıklı olması ve kolloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilmektedir. ER süspansiyonlar içerisinde bulunan tanecikler genellikle küresel yapıdadır. 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 ER tepkiye etkisi üzerine ayrıntılı çalışmalar henüz yapılamamıştır. ER akışkanların aktivitelerinde taneciklerin biçiminden daha çok taneciklerin kimyasal yapısı yüksek bir öneme sahiptir. Literatürde ER aktivite gösteren maddelerin tanecik büyüklüklerinin 0,1 μm ile 100 μm arasında olduğu rapor edilmiştir (70, 91). Bu çalışmada tanecik büyüklüğünün çökeltme kararlılığına ve sonuçta da ER aktiviteye katkısını görebilmek amacıyla kopolimerlerden mümkün olabildiğince küçük ve farklı büyüklüklerde tanecikleri olan tuzlar elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla sentezlenen kopolimer tuzları 4-16 saatlik öğütme sonucunda elde edilen tozların dinamik ışık saçılımı ile yapılan tanecik büyüklüğü tayini sonuçları Çizelge 4.11.'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Kopolimerlerin öğütme sürelerine göre tanecik büyüklüğü dağılımı

Süre	KOP1-Li	KOP2-Li	KOP3-Li	KOP4-Li	KOP5-Li	KOP6-Li
4 Saat	25 μm	24 μm	26 μm	25 μm	27 μm	23 μm
8 Saat	19 μm	20 μm	21 μm	20 μm	22 μm	19 μm
12 Saat	13 μm	12 μm	11 μm	12 μm	14 μm	13 μm
16 Saat	8 μm	9 μm	7 μm	8 μm	7 μm	7 μm

4.1.9. İyonomerlerin iletkenlik ve dielektrik sabitleri

ER etkide ER akışkanın karşılık verme zamanı üzerine tanecik iletkenliğinin etkisinin yanı sıra, dielektrik sabiti de önemli bir etkidir. Karşılık verme zamanı taneciklerin iletkenliği ile deneysel ve kuramsal olarak ters orantılıdır. Bir dış elektrik alan kuvveti altında ER etkinin artmasında polarizasyonun önemli bir rol oynadığı bilinir. Burada tanecik dielektrik özellikleri ve iletkenliği ER etkinin oluşumuna neden olur. Bu nedenle taneciklerin dielektrik özelliklerinin ER etki üzerine etkisi önem kazanmaktadır.

Yapılan çalışmalar süspansiyon ortamı ile taneciklerin iletkenlik ve dielektrik özelliklerinin ER etki üzerine etkisinin incelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu amaçla yapılan ölçümlerden elde edilen verilerden yararlanılarak hazırlanan iyonomerlerin dielektrik sabitleri eşitlik [4.2] ile belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12’de verildi.

$$C = \epsilon^o \epsilon \frac{d}{A} \quad [4.2]$$

Burada; c: kapasitans, ϵ^o : boşluğun dielektrik sabiti, ϵ : örneğin dielektrik sabiti, d: kalınlık, A: yüzey alanını ifade etmektedir.

Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi iletkenlik ve dielektrik sabiti değerlerinin zincirdeki poli(HEMA) bloğunun kısmen hidroliz edilmesiyle elde edilen Li tuzunun iletkenliği artırdığı ve iyonomerdeki poli(HEMA) oranına bağlı olarak değiştiği söylenebilir. Örneğin; poli(HEMA) mol kütlesi KOP3 (32000)<KOP2 (35000)<KOP1 (37000)< KOP4 (44000) KOP5 (57000) KOP6 (64000) şeklinde artmasına paralel olarak artmaktadır (Çizelge 4.12). Literatürde ER taneciklerin 10^{-7} S/m iletkenlik ve 2-10000 arasında dielektrik sabiti değerlerine sahip olmaları gerektiği belirtilmektedir. Ancak yüksek dielektrik sabiti değerine sahip taneciklerde elektrik alan kuvveti altında yüksek dielektrik kaybı meydana gelmektedir. Bunun yanında yüksek iletkenliğe sahip taneciklerinde yüksek elektrik alan kuvvetlerinde elektriksel

olarak bozunmaya uğradığı belirtilmektedir. Elde edilen iletkenlik ve dielektrik sabiti değerlerinin ER tanecikler için literatürde verilen aralığa uygun olduğu görülmektedir. Choi tarafından yapılan bir çalışmada polianilin için iletkenlik değeri $2,2 \times 10^{-8}$ S/cm olarak bulunmuştur (117). Yavuz ve Ünal tarafından yapılan bir çalışmada poliizopren/poli(tert-bütill metakrilat) kopolimeri için iletkenlik değeri $1,4 \times 10^{-9}$ S/cm bulunmuştur (118).

Çizelge 4.12 İyonomerlerin iletkenlik ve dielektrik sabiti değerleri.

	KOP1-Li	KOP2-Li	KOP3-Li	KOP4-Li	KOP5-Li	KOP6-Li
İletkenlik(S/m) $\times 10^7$	3,69	1,15	0,797	4,93	6,34	7,28
Dielektrik sabiti	1512	1423	1340	1617	1714	1866

4.1.10. Süspansiyonların kolloidal kararlılıklarının belirlenmesi

ER akışkanlar olarak kullanılan süspansiyonların uygulama alanları açısından karşılaşılan en büyük güçlüklerden biri çökmeye karşı gösterdikleri kararsızlık ve tortu bırakmalarıdır. Bu durum ER akışkan hazırlanmasında önemli bir sorundur (119). Kararlı bir dispersiyondan beklenen, uzun bir zaman aralığında dispers olmuş fazın dağılma ortamında asılı kalabilmesidir. ER aktivitenin bir süspansiyondaki tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Süspansiyona bir elektrik alanı uygulandığında, bu etkileşimler sonucu tanecikler zincir yapısı oluşturur. Süspansiyon yapısının çökmeye karşı kolloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilmektedir. Literatürde ER aktivite gösteren maddelerin tanecik büyüklükleri 0,1 μm ile 100 μm arasında rapor edilmiştir (120). ER akışkanlarda aranan en önemli özelliklerden birisi de çökme kararlılığıdır. ER akışkanların uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökme göstermemeleri ve tortu bırakmamaları istenir.

İyonomerlerden çeşitli derişimlerde (%5, %10, %15, %20, %25 ve %30, m/m) silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonların koloidal kararlılıkları 20°C’da tespit edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.13 de özet olarak verilmiştir.

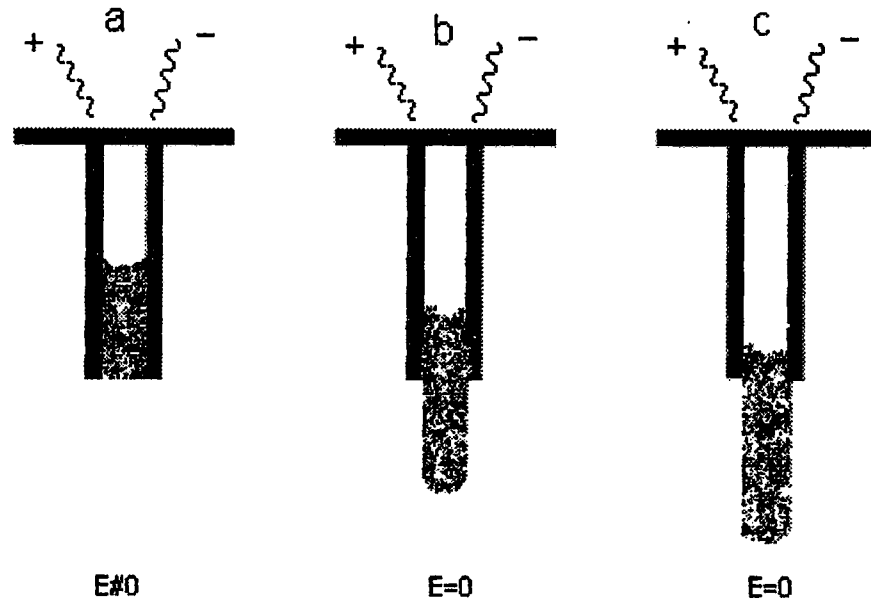
Hazırlanan süspansiyonlar içerisinde en yüksek çökelme direncinin her altı polimerik tuz için de silikon yağı içerisinde en küçük tanecik boyutunda hazırlananlar da olduğu tespit edildi. Bu süspansiyonlar arasında da KOP6Li tuzu ile hazırlanan süspansiyonun en kararlı olduğu bulundu. Çizelge 4.13’den görüldüğü gibi % derişim arttıkça iyonomerlerden hazırlanan süspansiyonların koloidal kararlılıklarının da azaldığı gözlemlendi. Ayrıca azalan tanecik boyutuna bağlı olarak koloidal kararlılığın da arttığı tespit edildi. En kararlı koloidal dispersiyon silikon yağda ve %5 derişimde KOP6Li tuzu ile hazırlanan süspansiyonda 19 gün olarak belirlendi. İyonomerler için koloidal kararlılık sırası %5 derişimde KOP6Li (19 gün)>KOP5Li (18 gün)>KOP4Li (17 gün)>KOP1Li (16 gün)>KOP2Li (15 gün)>KOP3Li (15 gün) şeklinde değişmektedir. Ayrıca tanecik boyutu dikkate alınırsa; örneğin KOP1Li için %5 derişimde 7µm (19 gün)>13µm (18 gün)>19µm (17 gün)>23µm (15 gün) azalan tanecik boyutuna karşın koloidal kararlılık artmaktadır. Burada poli(HEMA) bloğunun artışına paralel olarak kararlılığın arttığı gözlemlendi. Diyatomit/PAN kompozitinin silikon yağı ortamında hazırlanan süspansiyonları için yapmış olduğumuz bir çalışmada 20 µm tanecik boyutu %10 tanecik derişimi için koloidal kararlılık süresinin 23 gün olduğu kaydedildi (121). KOP6Li iyonomeri için ise 23 µm tanecik boyutu %5 tanecik derişimi için koloidal kararlılık süresi 15 gün olduğu kaydedilmiştir. Ancak PAMPSLi/silikon yağı için 74µm tanecik boyutu ve %5 tanecik derişimi için koloidal kararlılık süresinin 41 gün olduğu belirtilmiştir (119). Elde edilen bu sonuçlardan kopolimerlerin çökelme kararlılığının ER akışkanların potansiyel uygulama alanları için yeterli olmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.13 Çeşitli tanecik boyutlarındaki iyonomerlerin silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonların çökelme kararlılık sonuçları (T = 20°C).

Tanecik boyutu		%5	%10	%15	%20	%25	%30
KOP1	25 μ m	12 gün	11 gün	10 gün	8 gün	6 gün	5 gün
	19 μ m	13 gün	12 gün	11 gün	9 gün	8 gün	6 gün
	13 μ m	14 gün	13 gün	12 gün	10 gün	9 gün	8 gün
	8 μ m	16 gün	14 gün	13 gün	11 gün	10 gün	9 gün
KOP2	24 μ m	11 gün	10 gün	9 gün	7 gün	5 gün	4 gün
	20 μ m	12 gün	11 gün	10 gün	8 gün	7 gün	5 gün
	12 μ m	13 gün	12 gün	11 gün	9 gün	8 gün	7 gün
	9 μ m	15 gün	13 gün	12 gün	10 gün	9 gün	8 gün
KOP3	26 μ m	10 gün	9 gün	8 gün	6 gün	4 gün	3 gün
	21 μ m	12 gün	10 gün	9 gün	7 gün	6 gün	4 gün
	11 μ m	13 gün	11 gün	10 gün	8 gün	7 gün	6 gün
	7 μ m	15 gün	12 gün	11 gün	11 gün	10 gün	7 gün
KOP4	25 μ m	13 gün	12 gün	11 gün	8 gün	6 gün	5 gün
	20 μ m	14 gün	13 gün	12 gün	9 gün	8 gün	6 gün
	12 μ m	15 gün	14 gün	13 gün	10 gün	9 gün	8 gün
	8 μ m	17 gün	15 gün	14 gün	11 gün	10 gün	9 gün
KOP5	27 μ m	14 gün	13 gün	12 gün	10 gün	8 gün	7 gün
	22 μ m	16 gün	14 gün	13 gün	11 gün	10 gün	8 gün
	14 μ m	17 gün	15 gün	14 gün	12 gün	11 gün	10 gün
	7 μ m	18 gün	16 gün	15 gün	13 gün	13 gün	11 gün
KOP6	23 μ m	15 gün	14 gün	13 gün	11 gün	9 gün	8 gün
	19 μ m	17 gün	15 gün	14 gün	12 gün	11 gün	9 gün
	13 μ m	18 gün	16 gün	15 gün	13 gün	12 gün	11 gün
	7 μ m	19 gün	17 gün	16 gün	14 gün	13 gün	12 gün

4.2. Paralel Plaka Elektrotlar ile Yapılan Elektoreoloji Çalışmaları

Çeşitli tanecik boyutlarında farklı derişimlerde hazırlanan iyonomerlerin paralel plaka elektrotlar arasında akış ölçümleri oda sıcaklığında yapıldı. Paralel plaka elektrotlar arasındaki bir ER aktif akışkanın elektrik alan varlığında ($E \neq 0$ kV/mm) ve yokluğundaki ($E = 0$ kV/mm) akış durumu Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1

Paralel plaka elektrotlar arasındaki ER akışkanın durumu.

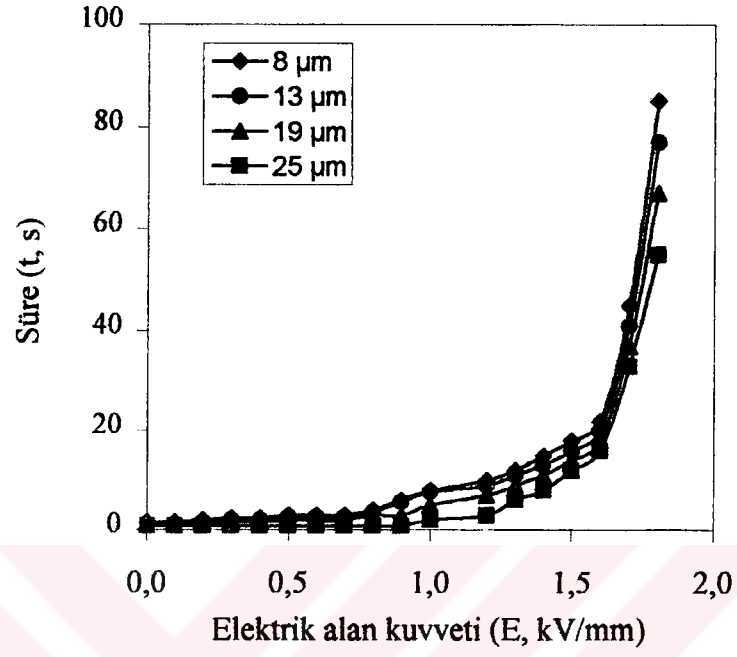
Şekilde görüldüğü gibi elektrotlar arasına elektrik alan uygulandığında (a durumu), akışkan katı bir hal almakta ve non-Newtonian bir reolojik davranış sergilemekte, elektrik alan uzaklaştırıldığında ise (b ve c durumu) akışkan Newton yasasına uygun olarak yerçekimi kuvveti etkisi altında elektrotlar arasından akmaktadır.

Bu çalışmada silikon yağı içerisinde hazırlanmış olan farklı derişimlerdeki (%5, %10, %15, %20, %25 ve %30) süspansiyonlar üzerine elektrik alanın etkisi, üstte şematik olarak verilen paralel pirinç elektrotlar arasına 0,0-2,0 kV/mm elektrik alan uygulanarak araştırıldı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.2-4.7'de görülmektedir. Grafiklerden görüleceği gibi en uzun akış süresi KOP6Li/silikon yağı sisteminde $d = 7\mu\text{m}$ ve $c = \%30$ için 105 s'dir. En kısa akış süresi ise KOP3Li polimerik tuzu için ($d = 7\mu\text{m}$ ve $c = \%30$) 75 s'dir. Ayrıca süspansiyonu oluşturan tanecik boyutunun artmasıyla akış sürelerinin de azaldığı gözlenmiştir. Akış sürelerinin artan zincir uzunluğuna bağlı olarak arttığı grafiklerden gözlenmektedir. Bunun yanında kopolimerlerdeki poli(HEMA) bloğunun artmasıyla da akış sürelerinin arttığı söylenebilir. Bu durum poli(HEMA) bloğundaki artışa paralel olarak süspansiyonların artan kolloidal kararlılık süreleri ile uyum göstermektedir.

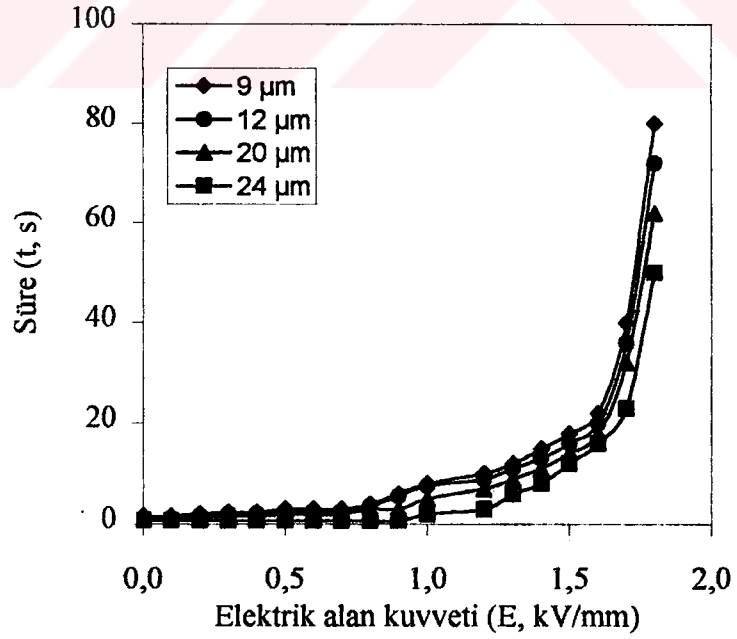
Dikkate değer başka bir husus ise bütün tuzların akış sürelerinde önce çok az bir artış, eşik enerjisinden sonra ise (KOP1Li için 1,6 kV, KOP4Li için 1,6 kV, KOP5Li

için 1,6 kV, KOP6Li 1,6 kV, KOP2Li 1,7 kV, KOP3Li için 1,8 kV) oldukça yüksek bir artış gözlenmesidir. Grafiklerde görülen akış süreleri maksimum akış süreleri olup, bunlara karşılık gelen elektrik alan kuvvetinin üzerindeki alan kuvvetlerinde elektrotlar arasındaki akış tamamen durmakta ve daha güçlü bir köprü oluşumu meydana gelmektedir. Bu güçlü köprü oluşumundan sonra saatlerce beklenmesine rağmen hiçbir akış görülmemektedir. Bu nedenle ölçümlerde akışın kesildiği elektrik alan kuvvetlerinden sonra daha fazla elektrik alan süspansiyonlara uygulanamamıştır (122).

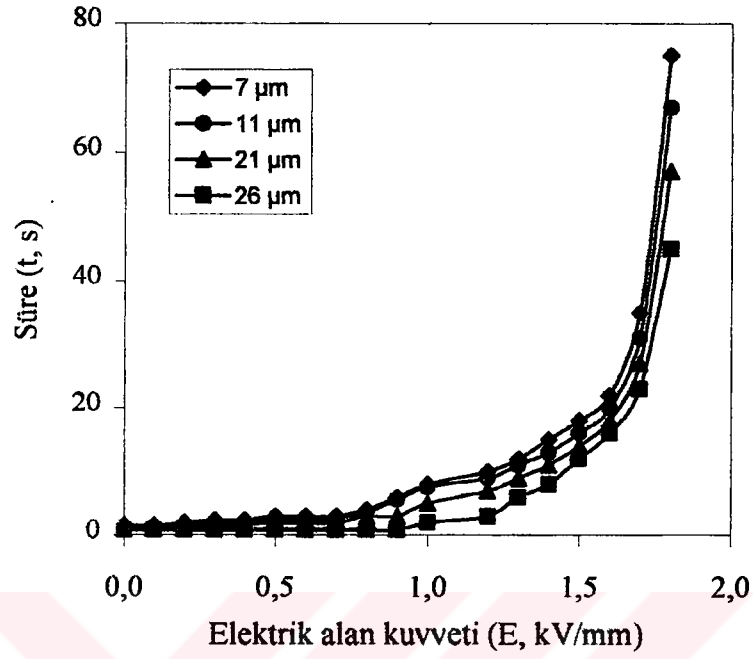
Yalıtkan yağ içerisinde dispers olmuş ER aktif taneciklerin miktarının ölçüsüne tanecik hacim yüzdesi adı verilir. Yalıtkan yağ içerisinde dispers olmuş taneciklerin miktarı arttıkça ER aktivitesinin de artması beklenir. Fakat bunun da bir limiti vardır. Süspansiyon çok derişik olduğunda pasta kıvamını alır ve kolloidal kararsızlık göstermeye başlar. Elektrik alan kuvveti sıfır iken dahi süspansiyon katı halde bulunabilir. Elektrik alan yokluğunda ER sıvının akış süresinin kısa, elektrik alan varlığında ise akış süresinin uzun olması istenir. Hazırlanan süspansiyonlara elektrik alan uygulanmadığında akış sürelerinin kısa, ancak %20 derişimden sonra ise süspansiyonların pasta kıvamında olduğu ve tanecikler arası etkileşimlerin maksimum düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum diğer çalışmalarda sonuçları olumsuz yönde etkilemiştir. Ancak elektrik alan varlığında ise akış süresinin köprü oluşumuna kadar artan tanecik derişimi ile arttığı, artan tanecik boyutu ile yerçekimine karşı koyma güçlüğünden dolayı azaldığı belirlenmiştir.



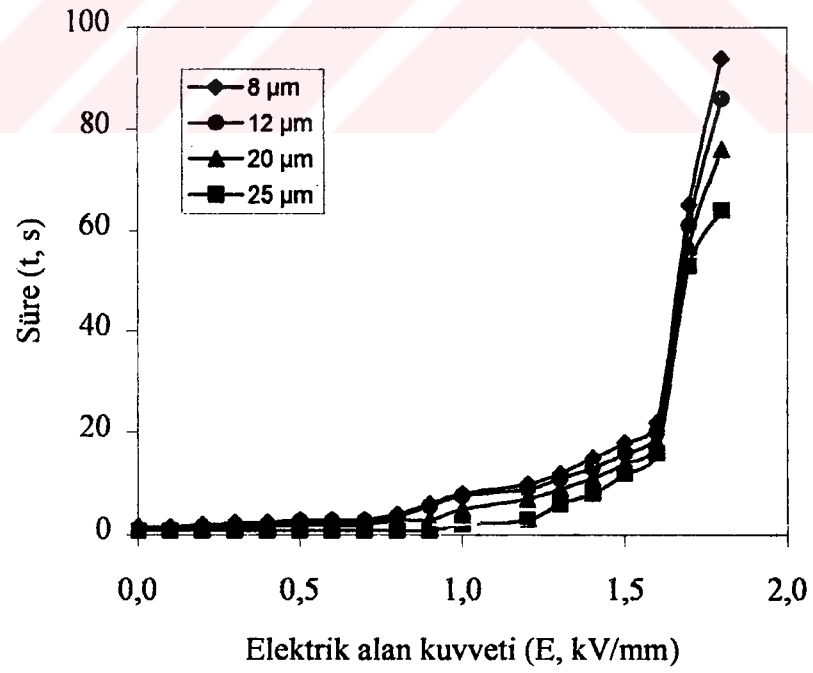
Şekil 4.2. KOP1Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.
T = 20°C



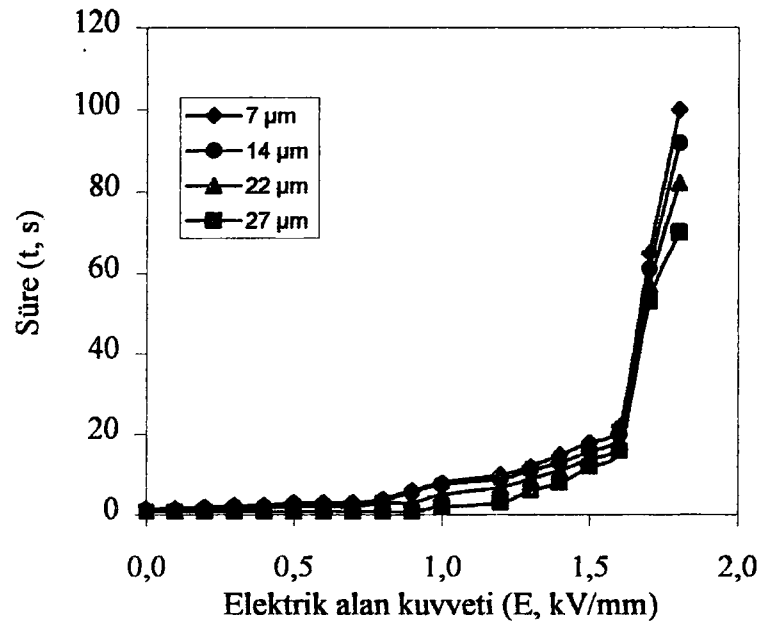
Şekil 4.3. KOP2Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.
T = 20°C



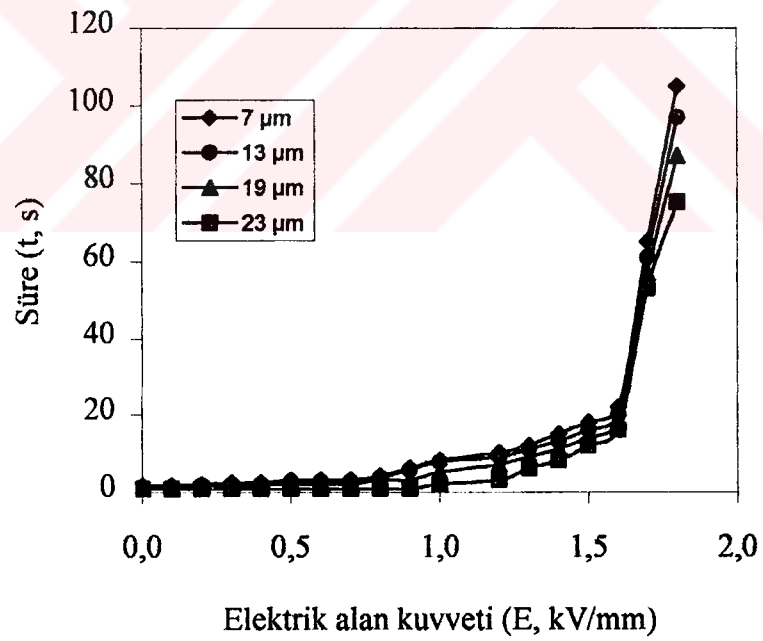
Şekil 4.4. KOP3Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.
T = 20°C



Şekil 4.5. KOP4Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.
T = 20°C



Şekil 4.6. KOP5Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.
T = 20°C



Şekil 4.7. KOP6Li/Silikon yağı akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.
T = 20°C

4.3. Elektoreometre ile Yapılan Elektoreolojik Ölçümler

4.3.1. Tanecik hacim yüzdesinin ER aktivite üzerine etkisi

Elektoreolojik akışkanlar tek başlarına sıvılar olmayıp bir yağ içerisinde dispers edilmiş halde bulunurlar. Yalıtkan yağ içerisinde dispers olmuş ER aktif taneciklerin miktarının ölçüsü de tanecik hacim yüzdesi olarak verilmektedir. Normal koşullarda yağ içerisinde dispers olmuş taneciklerin oranı arttıkça ER aktivitesi de artar. Fakat bunun da bir limiti vardır. Süspansiyon çok derişik olduğunda pasta kıvamını alır ve kolloidal kararsızlık göstermeye başlar. Elektrik alan kuvveti sıfır iken dahi süspansiyon katı halde bulunabilir.

ER davranış gösteren tanecikler polar olmayan sıvılar içerisinde kolloidal olarak dağılmış halde, %5-50 hacim fraksiyonlarında bulunabilirler. Diğer bir ifadeyle tanecik hacim yüzdesi arttıkça iyon transfer kapasiteleri artar. Fakat bununla birlikte yüksek hacim yüzdesinde süspansiyonun elektrostatik doygunluğa eriştiği gözlenir (76). Düşük elektrik alan kuvvetlerinde, süspansiyonların dielektrik sabitleri ve iletkenlikleri tanecik hacim yüzdesine ve ortama eser miktarda ilave edilen promoter miktarına bağlıdır. Elektrik alan yokluğunda süspansiyonun viskozitesi genellikle mPa mertebesinde ve bütün kolloidal süspansiyonlarda olduğu gibi bu özellik süspansiyonun derişimine bağlıdır. Elektrik alanın sıfır olmadığı durumda süspansiyondan büyük bir ER karşılık alabilmek için, derişimin çok yüksek olmadığı kararlı bir süspansiyona ihtiyaç vardır. ER akışkan hazırlamadaki güçlüklerden birisi de uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökmeye karşı uzun süre dirençli sistemlerin hazırlanamamasıdır. ER akışkanların aktivitelerinde taneciklerin biçiminden daha çok taneciklerin kimyasal yapısı yüksek bir öneme sahiptir (59).

Bir ER süspansiyonda okunan başlangıç gerilimi (τ_0) ve viskozitenin büyüklüğünün değişimi tanecik hacim yüzdesine bağlıdır. Araştırmacılar kuramsal olarak maksimum tanecik hacim yüzdesi ile maksimum değerde gerilimin arttığını tespit etmişlerdir (61). Block (69) ve Xu (57) ise tanecik hacim yüzdesinin gerilim ile

parabolik olarak arttığını belirtmişlerdir. Hao (63) bir ER süspansiyon için kritik tanecik hacim yüzdesi değerinin %37 olması gerektiğini belirtmiştir. Tanecik hacim yüzdesi bu değeri geçtiğinde reolojik özelliklerinde değişiklikler gösterdiğini belirtmiştir.

Şekil 4.8.-13.'de sırasıyla iyonomerlerden silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonların sabit kayma hızında, (1 s^{-1}) farklı tanecik boyutlarında çeşitli elektrik alan kuvveti altında ölçülen viskozitelerinin $\eta_{(E \neq 0)}$ derişim ile değişim grafikleri görülmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi en yüksek viskozite değerlerine $c = \%20$ iyonomer derişiminde erişildiği görülmektedir.

Viskozitenin derişimle yükselme eğilimi tanecikler arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Seyreltik çözeltilerde tanecikler arası mesafe fazla olduğundan uygulanan elektrik alan ile polarizasyon kuvvetleri arasında

$$F = 6\epsilon_2 r^6 E^2 / \rho^4 \quad [4.3]$$

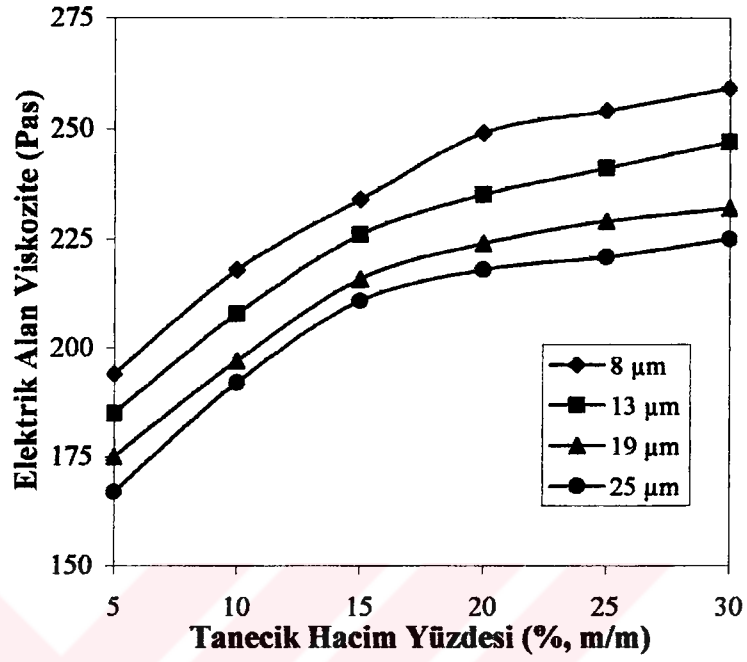
bağıntısı vardır (123). Bu eşitlikte; ϵ_2 : taneciklerin dielektrik sabiti, E: elektrik alan kuvveti, r: tanecik yarıçapı, ρ : tanecikler arası mesafeyi göstermektedir.

Bu eşitliğe göre tanecikler arası mesafenin azalması ile tanecikler arası polarizasyon kuvvetlerinin etkisi artar. Buna göre tanecik derişimi arttıkça süspansiyonun viskozitesi de artar. Ancak derişim %20'nin üzerine çıktığında viskozite artışında da bir azalma görülmektedir. Bunun nedeni yüksek derişimde taneciklerin biri birine yakın olması ve tanecikler arası elektriksel çift tabakanın örtüşmesidir (22).

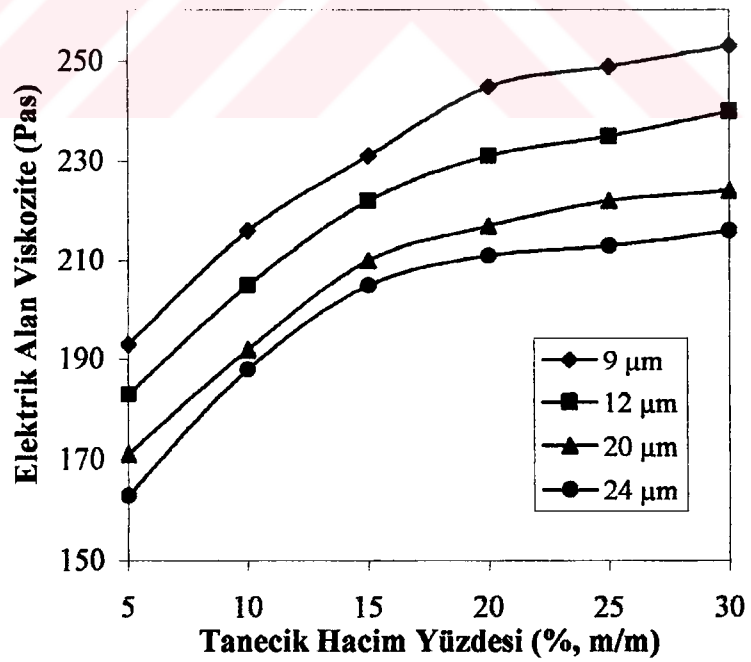
Ayrıca grafiklerden görülen bir başka durum ise KOP6Li'nin aynı kayma hızında diğer kopolimer süspansiyonlarına göre daha yüksek viskozite değerleri gösterdiğidir. Bunun nedeni olarak KOP6Li iyonomerinin yapısında poliHEMA oranının yüksek olması söylenebilir (Bkz. Çizelge 4.7). KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li iyonomerlerinde 4-VP bloğunun mol kütleleri yaklaşık aynı değerde iken

(KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li sırasıyla 70000, 66000 ve 71000) HEMA bloğunun mol kütlesi artmakta ve buna paralel olarak ER aktivitesi de artmaktadır (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li için sırasıyla 245 Pas, 270 Pas ve 280 Pas). Ayrıca tanecik boyutunun azalmasıyla ER aktivitenin de artış kaydettiği grafiklerden gözlenmektedir. Örneğin en yüksek ER aktiviteye sahip KOP6Li/silikon yağı sisteminde tanecik boyutu 7 μ m den 23 μ m ye çıktığında ER aktivite de (elektrik alan viskozite) $E=2$ kV/mm ve $c=30\%$ şartlarında 247 Pas'dan 281 Pas'ye çıkmaktadır. İyonomerlerin ER aktiviteleri KOP6Li > KOP5Li > KOP4Li > KOP1Li > KOP2Li > KOP3Li şeklinde değişmektedir. Bu değişim iyonomerlerden hazırlanan süspansiyonların kolloidal kararlılık deneylerinden elde edilen sonuçlarla da uyum içerisinde.

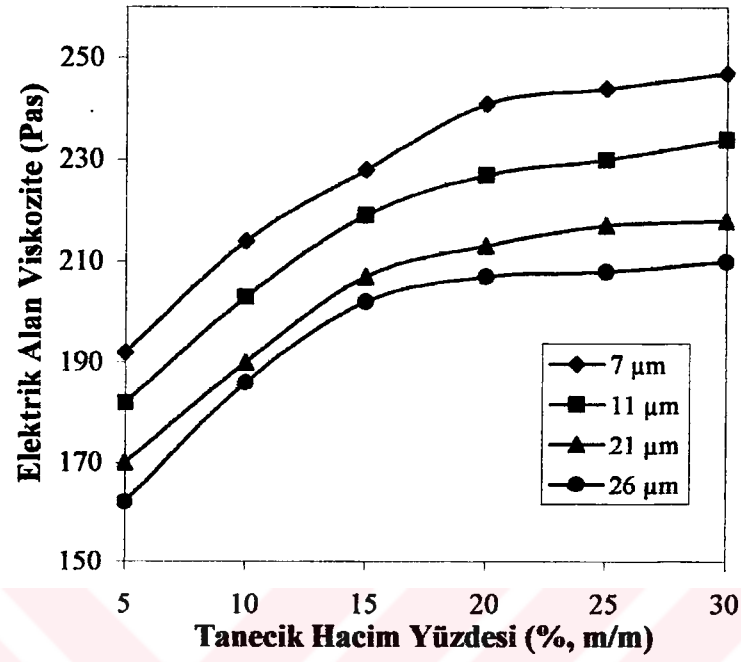




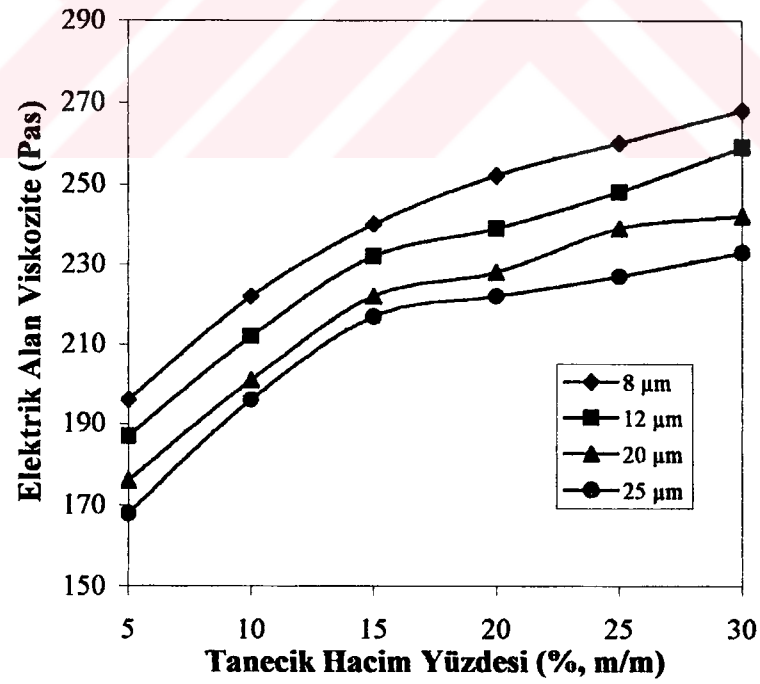
Şekil 4.8. KOP1Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değişimi. $E = 2,0 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$



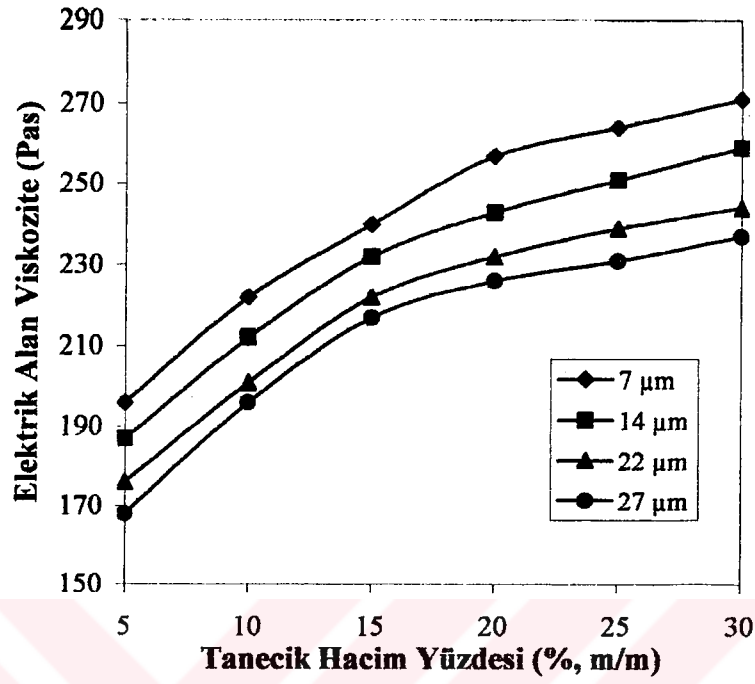
Şekil 4.9. KOP2Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değişimi. $E = 2,0 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$



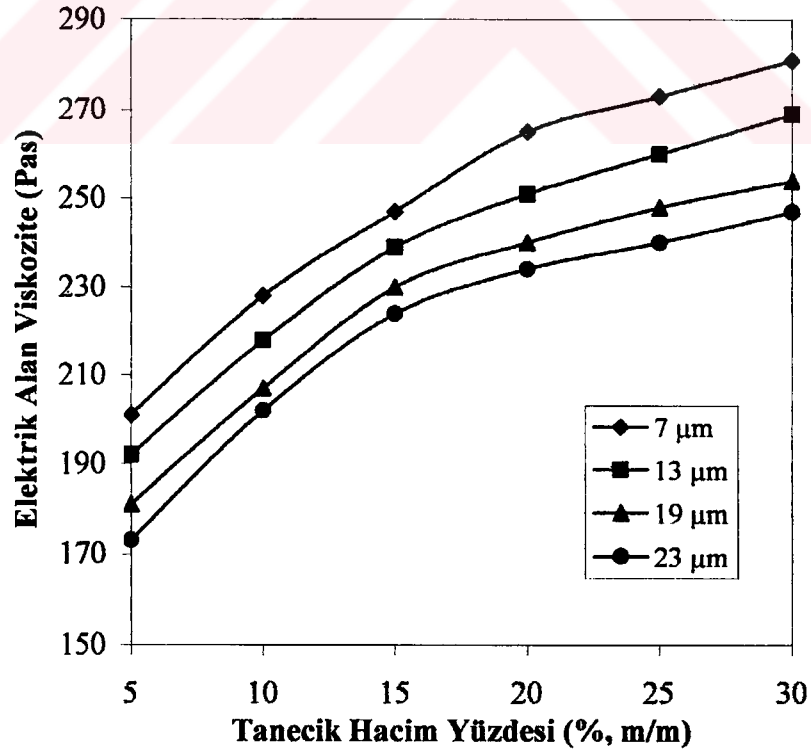
Şekil 4.10. KOP3Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değişimi. $E = 2,0 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$



Şekil 4.11. KOP4Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değişimi. $E = 2,0 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$



Şekil 4.12. KOP5Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değışimi. $E = 2,0 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$



Şekil 4.13. KOP6Li/silikon yağı sisteminde çeşitli tanecik boyutları için viskozitesinin derişim ile değışimi. $E = 2,0 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$

4.3.2. ER aktivite üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi

ER akışkana elektrik alan uygulandığında tanecikler iletkenliği sağlar ve zincir veya lif yapısı meydana gelir. Taneciklerin polarizasyonu sonucu gerçekleşen bu olay elektoreoloji olayı olarak ifade edilir. ER akışkanlar için genellikle doğru akım güç kaynağı kullanılır. Tercih edilen elektrik alan kuvveti genellikle 0-10 kV/mm arasındadır. ER akışkanlar bu davranışlarını paralel plaka elektrotlar arasına elektrik alan uygulandığında sergileyebilirler. Bu olay tersinir olup, elektrik alan uygulandığında akışkan katımsı bir hal alarak non-Newtonian bir davranış sergiler, elektrik alan kaldırılınca akışkan tekrar sıvı hale dönüşür.

Bir ER akışkana yüksek elektrik alan kuvveti uygulandığında, kayma hızı etkisiyle bir kayma gerilimi elde edilir. Bu kayma geriliminin meydana geldiği elektrik alan kuvveti değerine, kritik elektrik alan kuvveti denir (E_k). E_k değerine kadar ER akışkan hiçbir ER etki göstermez, ancak kritik elektrik alan kuvvetinden daha yüksek değerlerde gözlenebilir. Kayma geriliminin elektrik alan kuvveti ile orantılı olarak arttığı bulunmuştur (12).

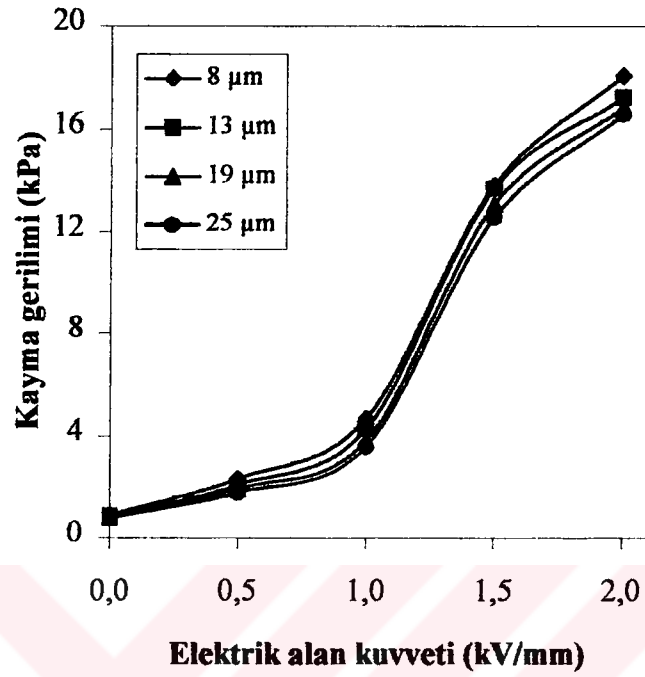
$$\tau_y = k(E - E_k) \quad [4.4]$$

τ_y ; bir ER akışkan için gerilim, k ; bir sabit, E ; uygulanan elektrik alan kuvvetini gösterir.

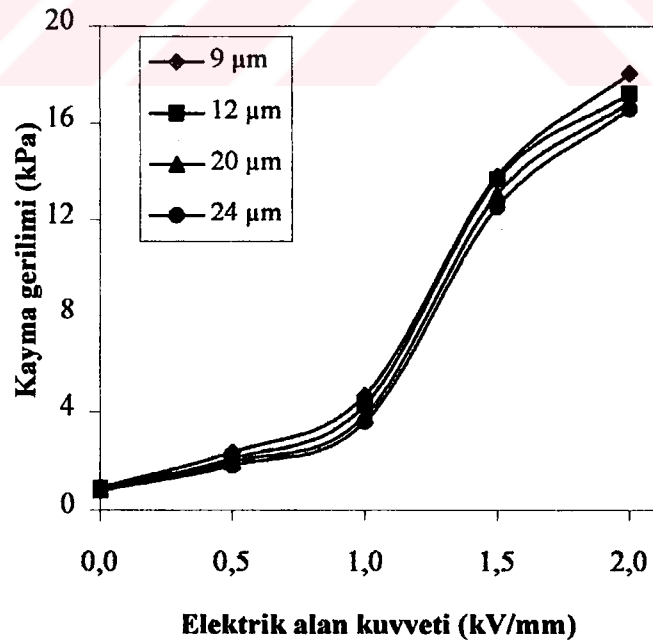
Bununla beraber bazı araştırmacılar (17, 48), gerilimin elektrik alan kuvvetinin karesiyle doğru orantılı olması gerektiğini belirtmişlerdir. Elektrik alan kuvveti, yeterli miktarda arttırıldığında, gerilimde de aynı oranda bir artış meydana geldiği görülür. Bunun yanında ER çalışmalarda kullanılan elektrotun yüzey morfolojisi de etkin bir faktördür. Bu konuda yapılan bir çalışmada kullanılan elektrot ve plakaların pürüzsüz olması gerektiği vurgulanmıştır (52).

Elektrik alan kuvveti uygulandığında tanecikler arası etkileşimler taneciklerin agregasyonuna veya lif oluşumuna yol açar (Şekil 4.20). Bir kaydırma kuvveti varlığında viskoz kuvvetlerle etkinleşen tanecikler süspansiyonda mevcut olan diğer taneciklerle etkileşirler.

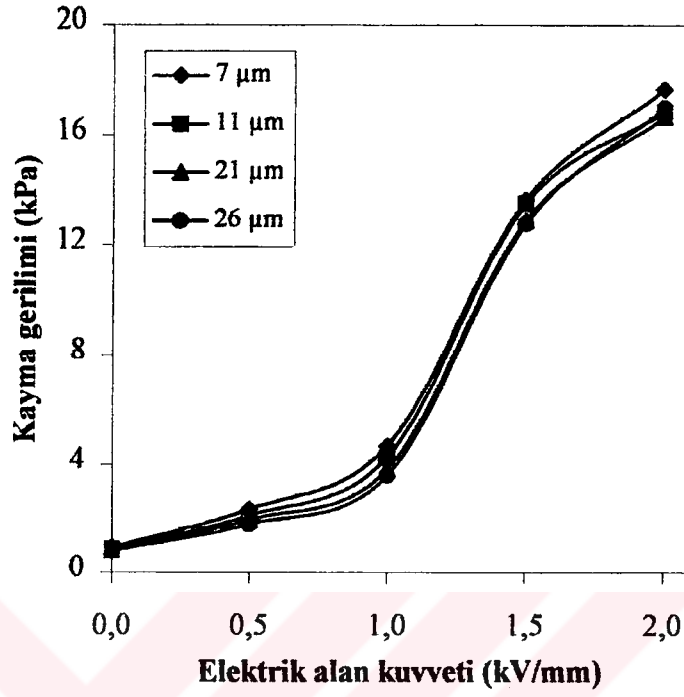
Şekil 4.14-19'da sırasıyla çeşitli tanecik boyutlarındaki iyonomerler için optimum tanecik derişimlerinde elde edilen kayma gerilimi-elektrik alan kuvveti grafikleri görölmektedir. Grafikler incelendiğinde süspansiyonların ER aktivitesi elektrik alan kuvvetinin artışıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Elektrik alan kuvvetinin etkisi düşük tanecik boyutlarında daha yüksektir. KOP6Li süspansiyonlarının ER aktivitesi diğer iyonomer süspansiyonlarından daha yüksektir. Bunun nedeni KOP6Li iyonomerinin kimyasal yapısı göz önüne alındığında, Poli(HEMA) oranının yüksek oluşu ve Lityum atomlarından dolayı elektron yoğunluğunun daha fazla olmasıdır. KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li iyonomerlerinde 4-VP bloğunun mol kütleleri yaklaşık aynı değerde iken (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li sırasıyla 70000, 66000 ve 71000) HEMA bloğunun mol kütlesi artmakta ve buna paralel olarak ER aktivitesi de arttığı görölmektedir (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li için sırasıyla $c=20\%$ ve $E=2$ kV/mm şartlarında 17 kPa, 19 kPa ve 21 kPa). Ayrıca elde edilen bu değerlerin ER akışkanların potansiyel uygulama alanları için gerekli olan limit değerden (5 kPa) daha yüksek olduğu görölmektedir. Yin tarafından yapılan bir çalışmada gliserol ile aktive edilmiş titan-jel taneciklerinin silikon yağı ortamında $c=37\%$, $E=3-4$ kV/mm şartlarında ve 10µm tanecik boyutu için en yüksek 15,4 kPa kayma gerilimi değerine ulaşmışlardır (123). Bu sonuç bizim sentezlediğimiz iyonomerik tuzların ER aktivitesinin benzer şartlarda çalışılan sistemler içerisinde en yüksek olduğunu göstermektedir. İyonomerlerin ER aktiviteleri artan HEMA oranına bağlı olarak KOP6Li > KOP5Li > KOP4Li > KOP1Li > KOP2Li > KOP3Li şeklinde artmaktadır (Çizelge 4.7).



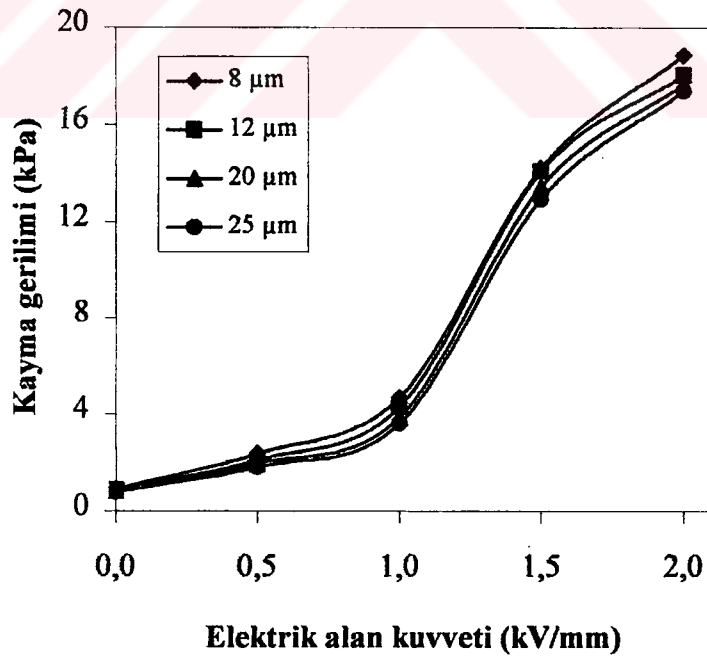
Şekil 4.14. KOP1Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi. $c=0\%20$ (m/m), $\gamma = 1 \text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$



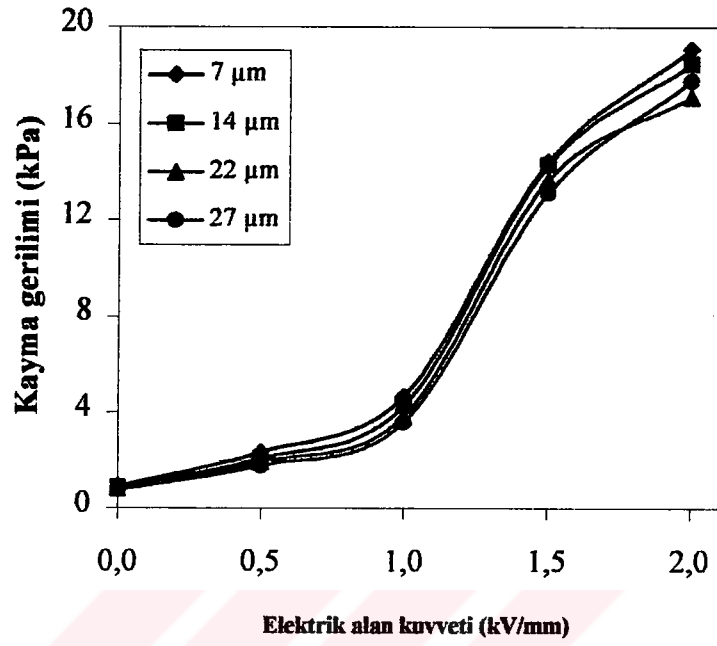
Şekil 4.15. KOP2Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi. $c=0\%20$ (m/m), $\gamma = 1 \text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$



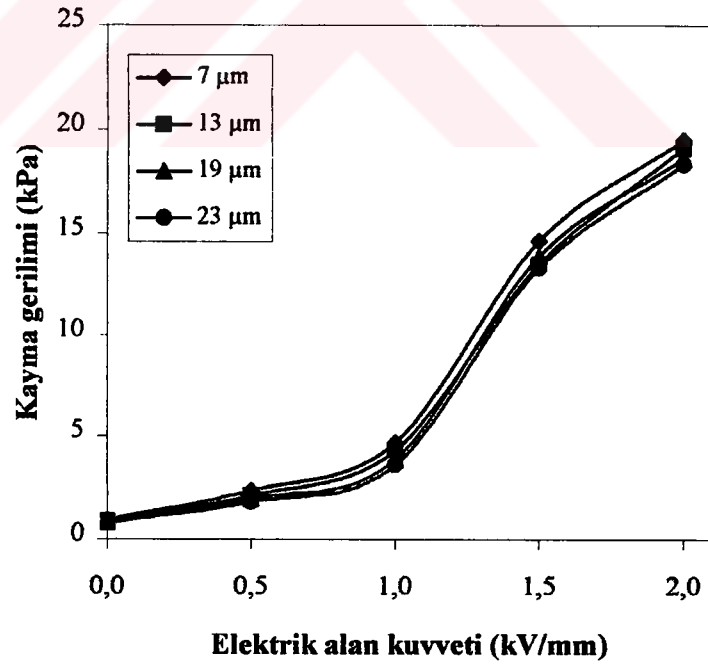
Şekil 4.16. KOP3Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi. $c=0\%$ (m/m), $\gamma = 1 \text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$



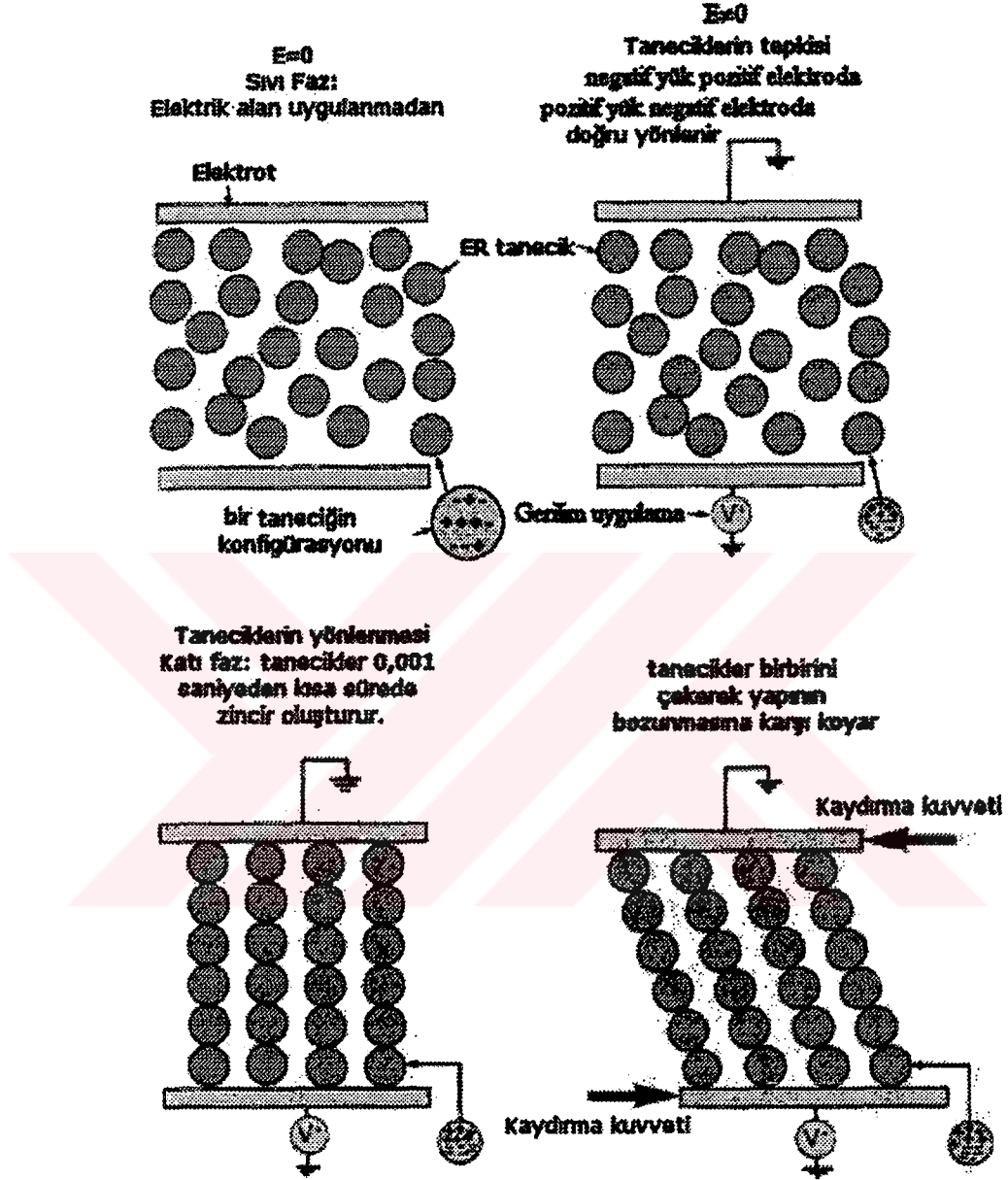
Şekil 4.17. KOP4Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi. $c=0\%$ (m/m), $\gamma = 1 \text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$



Şekil 4.18. KOP5Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi. $c=20$ (m/m), $\dot{\gamma}=1$ s⁻¹, T=25°C



Şekil 4.19. KOP6Li/silikon yağı sisteminde kayma geriliminin, tanecik boyutu ve elektrik alan kuvveti ile değişimi. $c=20$ (m/m), $\dot{\gamma}=1$ s⁻¹, T=25°C



Şekil 4.20. Silikon yağ içerisinde dağıtılmış iyonmerlerin elektrotlar arasındaki davranışı.

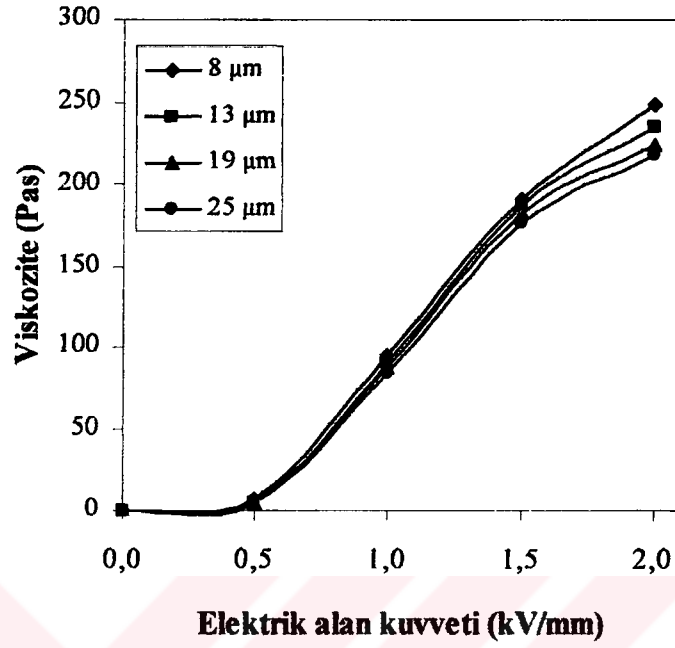
4.3.3. Viskozitenin elektrik alan kuvveti ile değişimi

Bir ER akışkan bir yüksek elektrik alan kuvveti altında oluşur ve tanecikler kendi arasında polarlanarak elektrostatik kuvvetler etkin hale gelir. Bununla beraber, ER akışkanda diğer kuvvetler oluşmaya başlar. Örneğin; viskoz hareketli fazdaki taneciklerin hidrodinamik kuvvetleri, süspansiyonda termal hareketliliği sağlayan Brown hareketleri, kısa süreli oluşan Born itme kuvvetleri yada sterik etkileşim, suyun yada surfektantın adezyon kuvveti, van-der Waals çekme ve elektrostatik itme kuvvetleri gibi. ER süspansiyonların yapısı ve ER aktivitelerinin derecesi bütün bu kuvvetlerin birbiriyle yarışmasına bağlıdır (24).

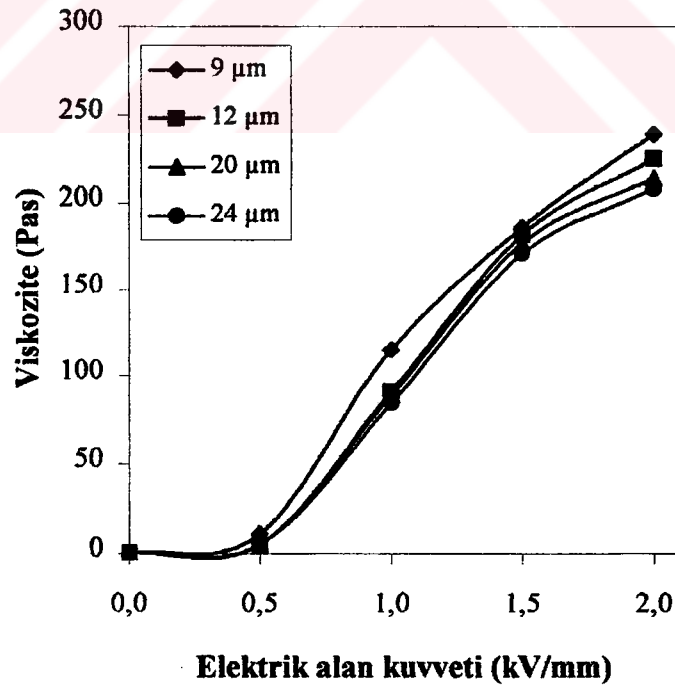
Şekil 4.21-26'da iyonomerlerin viskozite-elektrik alan kuvveti grafikleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli tanecik boyutlarında her bir iyonomer için optimum derişimde ($c = \%20$) ve 1 s^{-1} kayma hızlarında elde edilmiştir. Bunun sebebi optimum derişimlerin altında ve üstünde vizkozite değerlerinin düşük olmasıdır. Her bir grafikten de görüleceği gibi elektrik alan kuvvetinin artması ile viskozite de aynı oranda artış meydana gelmektedir. Bu artış iyonomerlerin ER aktivitesinin yüksek oluşunun bir kanıtıdır. En yüksek viskozite değeri KOP6Li için 278 Pas, en düşük ise KOP3Li için 234 Pas bulunmuştur. Ayrıca iyonomerlerin ER aktiviteleri KOP6Li > KOP5Li > KOP4Li > KOP1Li > KOP2Li > KOP3Li sırasıyla değişmektedir. Kopolimerlerin zincir yapısı dikkate alınırsa PoliHEMA oranına bağlı olarak ER aktivitenin değiştiği söylenebilir. KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li iyonomerlerinde 4-VP bloğunun mol kütleleri yaklaşık aynı değerde iken (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li sırasıyla 70000, 66000 ve 71000) HEMA bloğunun mol kütlesi artmakta (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li sırasıyla 32000, 57000 ve 64000) ve buna paralel olarak ER aktivitesi de artmaktadır (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li sırasıyla 245 Pas, 270 Pas ve 280 Pas). HEMA bloğunun iletkenliği yapısında bulunan Lityum atomu üzerindeki serbest elektronlardan dolayı 4-VP'e oranla daha yüksektir.

Hao ve Xu oksitlenmiş poliakrilonitril (OP) ve alüminyum silikat'ın (AS) silikon yağdaki süspansiyonları ile yaptıkları deneylerde hem OP hem de AS

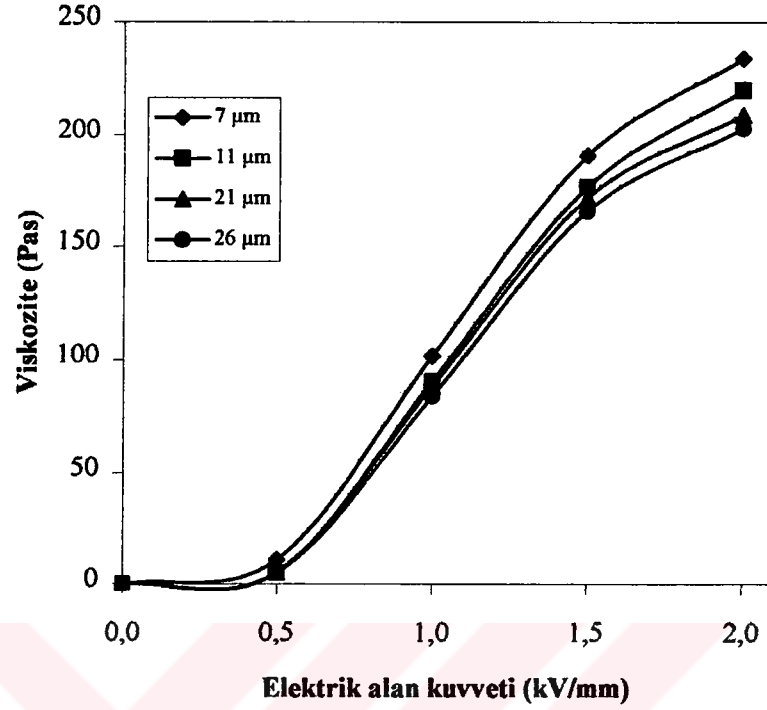
süspansiyonlarının viskozitelerinin elektrik alan kuvveti ile lineer artış gösterdiğini rapor etmişlerdir (74). Foulc ve Atten su ile aktive edilmiş mikrokristal selülozun madeni yağ içerisinde oluşturduğu süspansiyonlarla yaptıkları çalışmada ve Chin ve arkadaşları da poli(p-fenilen)/silikon yağ süspansiyonlarıyla yaptıkları çalışmalarda elektrik alan kuvveti ile viskozitenin artış gösterdiğini rapor etmişlerdir (124, 125). PAMPS-Li/silikon yağı sistemi ile yapmış olduğumuz bir çalışmada $E=700$ V/mm, $c=\%20$ koşulları için viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle arttığı ve 120 Pas değerine ulaştığı gözlenmiştir (119). Yavuz ve Ünal tarafından yapılan bir çalışmada Poliizopren/poly(tert-bütül metakrilat) kopolimerinden hazırlanan iyonomer için $E = 1,0$ kV/mm, $c = \%25$ ve $\dot{\gamma}=1$ s⁻¹ şartlarında en yüksek viskozite değeri olarak 75 Pas gözlenmiştir (118).



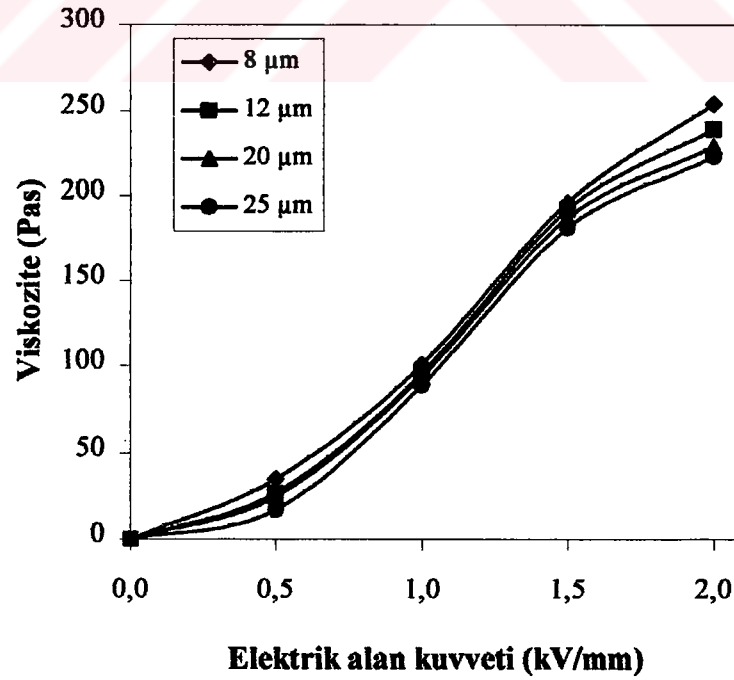
Şekil 4.21. KOP1Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$, $c = \%20 \text{ (m/m)}$, dispersiyon ortamı: silikon yağ, $T = 25^\circ\text{C}$



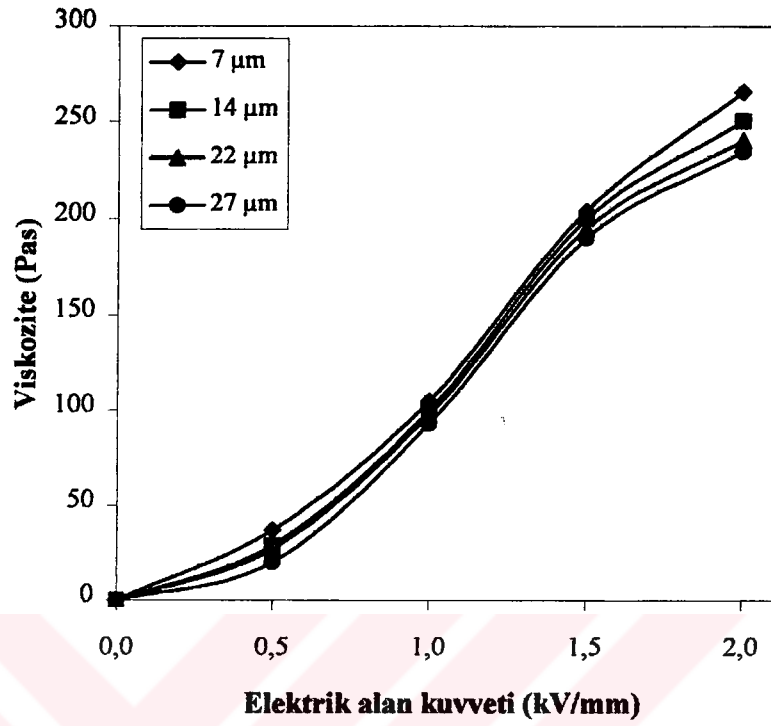
Şekil 4.22. KOP2Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$, $c = \%20 \text{ (m/m)}$, dispersiyon ortamı: silikon yağ, $T = 25^\circ\text{C}$



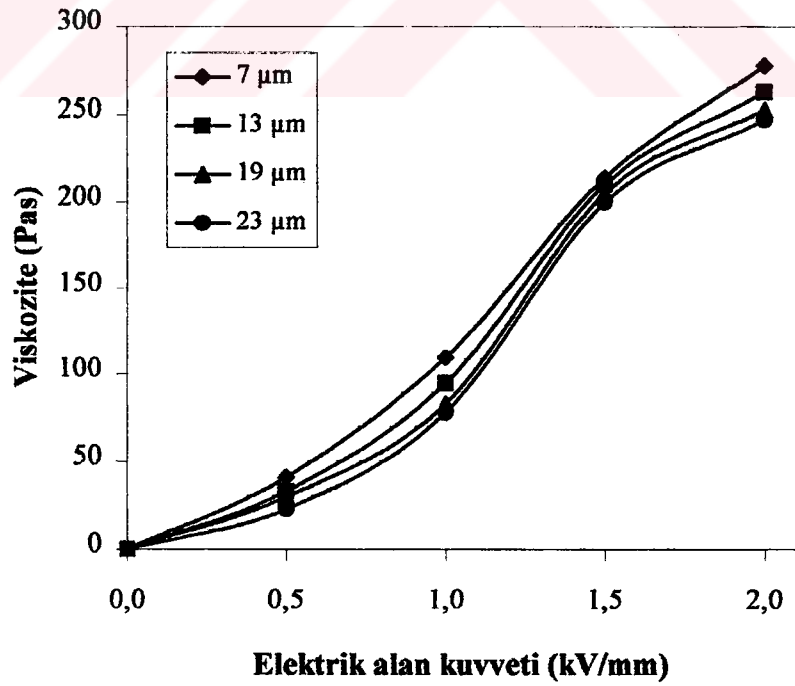
Şekil 4.23. KOP3Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$
 $c = \%20 \text{ (m/m)}$, dispersiyon ortamı: silikon yağ, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.24. KOP4Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$
 $c = \%20 \text{ (m/m)}$, dispersiyon ortamı: silikon yağ, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.25. KOP5Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$
 $c = \%20 \text{ (m/m)}$, dispersiyon ortamı: silikon yağ, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.26. KOP6Li viskozitesinin elektrik alan kuvveti ile değişimi. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$
 $c = \%20 \text{ (m/m)}$, dispersiyon ortamı: silikon yağ, $T = 25^\circ\text{C}$

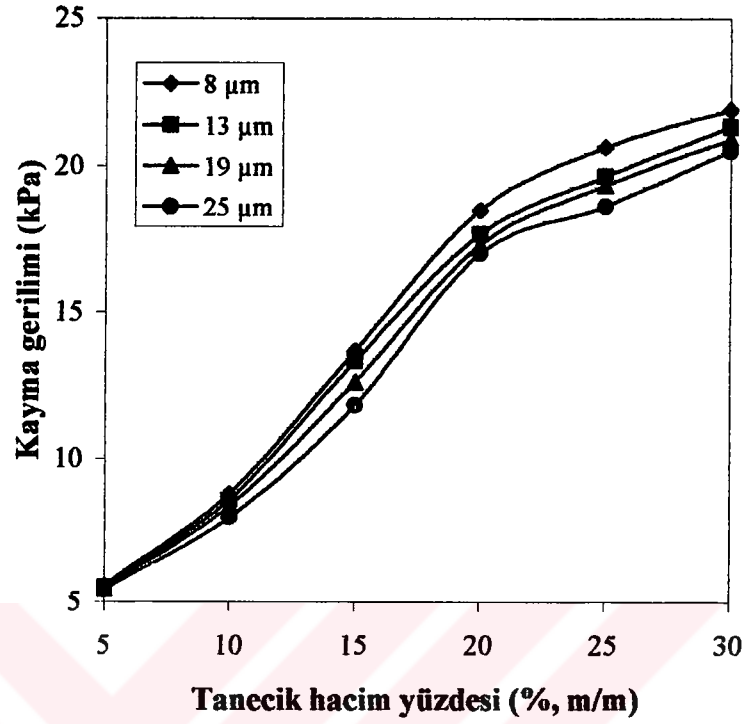
4.3.4. Kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi

Şekil 4.27-32.'de sırası ile iyonomerlerin silikon yağ içerisinde hazırlanan süspansiyonlarının $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ sabit kayma hızında elde edilen kayma gerilimi-derişim grafikleri verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi derişim artışına paralel olarak kayma geriliminde de artış görülmekte ancak bu artış %20 derişimden sonra yavaşlamaktadır. Bu artış derişimin artmasıyla tanecikler arası polarizasyon kuvvetlerinin artış göstermesi ve buna bağlı olarak ER aktivitenin artışı ifade eder. Kopolimerlerin zincir yapısı dikkate alınacak olursa kopolimer zincirindeki poli(HEMA) oranına bağlı olarak ER aktivitenin değiştiği söylenebilir. Çünkü kopolimerlerin kısmen hidroliz edilmesiyle elde edilen lityum tuzlarında, atom çapı küçük olan lityum atomu poli(HEMA) bloğuna takılmaktadır. Bu durum poli(HEMA) bloğunun iletkenliğini arttırmakta ve ER aktivitenin de bu orana bağlı olarak artmasına neden olmaktadır. Örneğin KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li iyonomerlerinde 4-VP bloğunun mol kütleleri yaklaşık aynı değerde iken (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li için sırasıyla 70000, 66000 ve 71000) HEMA bloğunun mol kütlesi artmakta (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li için sırasıyla 32000, 57000 ve 64000) ve buna paralel olarak ER aktivitesi de artma gözlenmektedir (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li için sırasıyla %30 derişimde yaklaşık 20 kPa, 21 kPa ve 22 kPa).

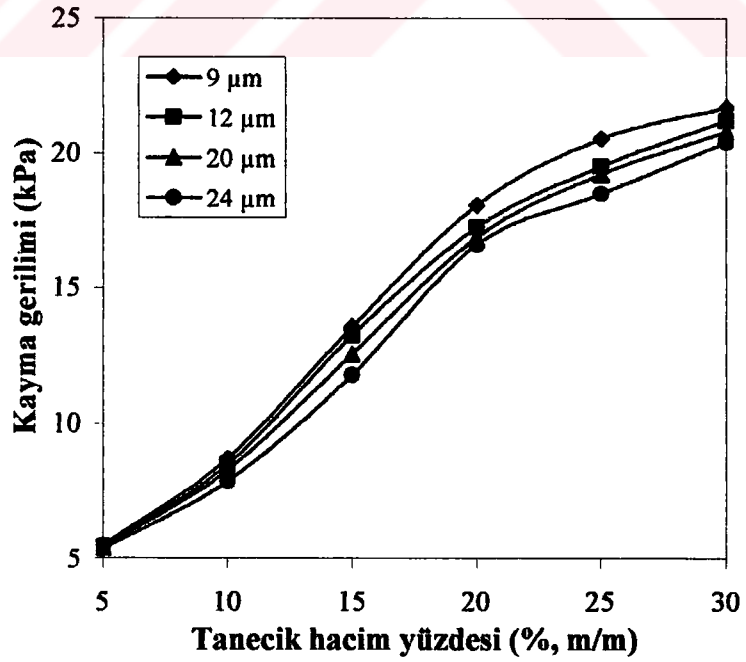
Wu ve Shen'nin kitin ve kitosan ile yaptığı ER çalışmalarda da benzer sonuçlara ulaşılmıştır (126). Ancak Şekillerde (Şekil 4.27-32), %20 derişimden sonra artış hızı yavaşlamaktadır. Otsubo ve Edamura 1,3 etilen glikol dimetakrilat-blok-bütill akrilat kopolimerinin silikon yağdaki süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada kayma geriliminin tanecik derişimi ile % 30 a kadar doğrusal bir artış gösterdiğini ve bu derişimden sonra plato seviyesine ulaştığını belirtmişlerdir (127). Ayrıca polianilin esaslı süspansiyonlarında kayma geriliminin % 5 tanecik derişiminde maksimuma ulaştığı daha sonra azalma gösterdiği Xie ve arkadaşlarının çalışmalarında da rapor edilmiştir (128). Sepiyolit/silikon yağı sistemi ile yapılan bir çalışmada kayma geriliminin %15 tanecik derişimine kadar arttığı, daha yüksek derişimlerde ise

azaldığı rapor edilmiştir (129).Yavuz tarafından yapılan bir çalışmada poliizopren/poli(tert-bütıl metakrilat) kopolimeri için kayma geriliminin artan derişimle arttığı ancak %25 derişimden sonra artış hızının yavaşladığı gözlenmiştir. Bu çalışmada $E=0$ ve $E=1$ kV/mm koşullarında elde edilen kayma gerilimlerinin oranları dikkate alınmış ve en yüksek kayma gerilimi değeri 43 Pa olduğu belirlenmiştir (118).

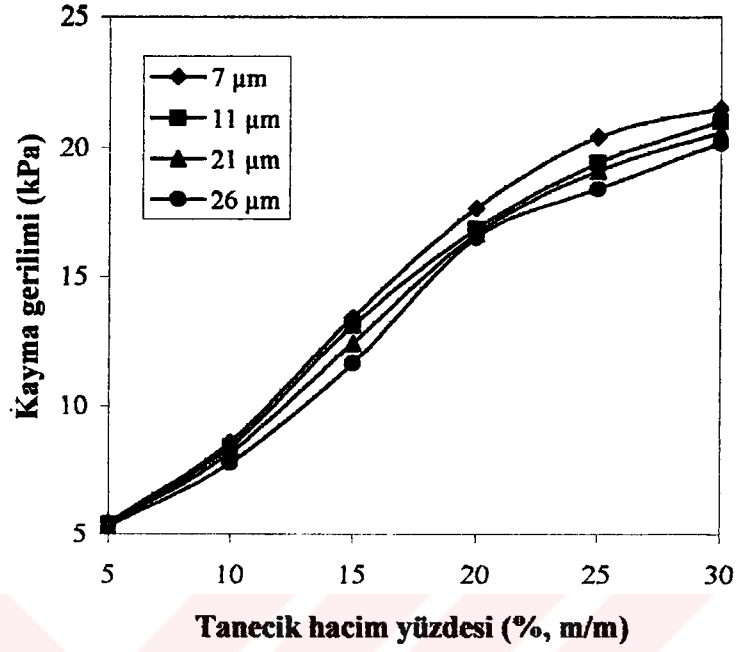
Sabit elektrik alan kuvveti uygulanarak elde edilen veriler birlikte değerlendirilirse, derişim artması ile kayma geriliminde belirli bir artış meydana gelmesi, elektrik alan kuvvetinin faz geçişine neden olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada yapılan deneysel çalışmalar kritik hacim yüzdesi yaklaşık %20 esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Bir başka ifadeyle, kopolimerler için genellikle tanecik hacim yüzdesi değeri %20 olduğu durumlarda lif halindeki zincir yapısının oluştuğu söylenebilir. ER akışkanlar için lifleşmiş zincir yapısı sadece tanecik hacim yüzdesi %37'den daha az olan süspansiyonlarda görülebilmektedir. Literatürde ER akışkanın durumu için üç tür tanecik-tanecik etkileşimi yada davranışı varsayılmıştır: (a) sürekli yönler: akan tanecikler bir elektrotu diğerine bağlar, (b) bölünmüş yönler: akan taneciklerin polarizasyonu bir elektrotta başlar ve iki elektrot arasında biter, (c) izole edilmiş yönler: ER akışkanın iki ucunda bulunur fakat hiçbir elektroda bağlı değildir (85). Tanecik hacim yüzdesinin %20 olduğu durum için kayma geriliminde azalma meydana gelmesi bir süzülme durumunu gösterir. Kritik tanecik hacim yüzdesi değeri kuramsal olarak verilen değeri deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu kabul edilmiştir.



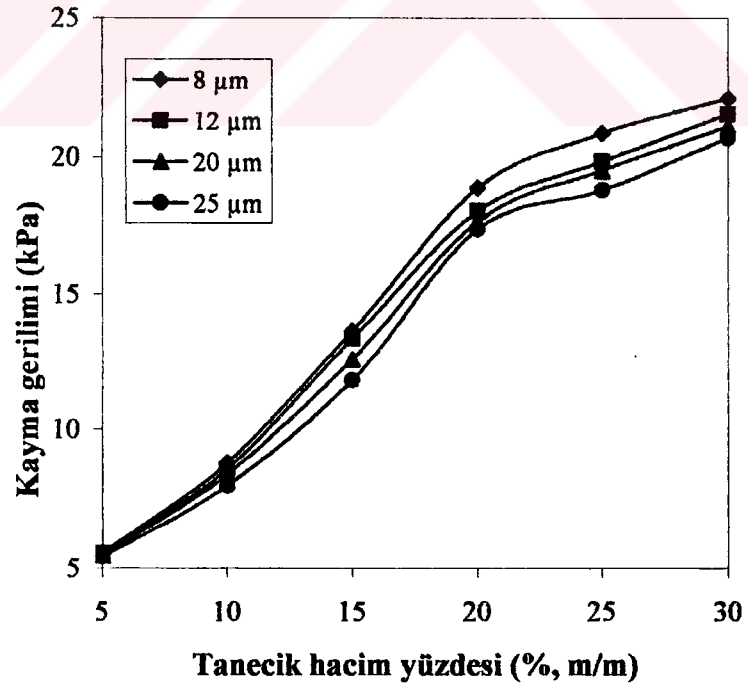
Şekil 4.27. KOP1Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi. $E=2,0$ kV/mm, $\dot{\gamma}=1$ s⁻¹, $T=25^{\circ}\text{C}$



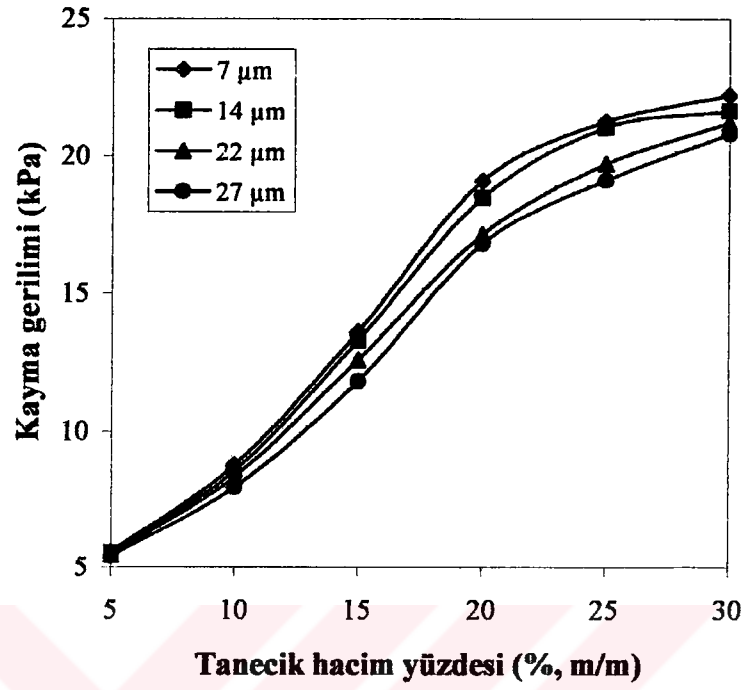
Şekil 4.28. KOP2Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi. $E=2,0$ kV/mm, $\dot{\gamma}=1$ s⁻¹, $T=25^{\circ}\text{C}$



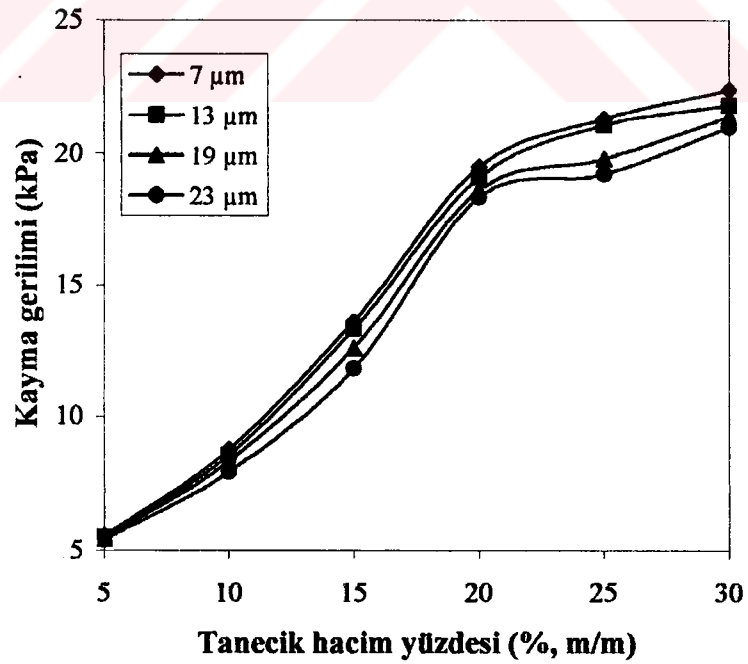
Şekil 4.29. KOP3Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi. $E=2,0$ kV/mm, $\dot{\gamma}=1$ s⁻¹, $T=25^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.30. KOP4Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi. $E=2,0$ kV/mm, $\dot{\gamma}=1$ s⁻¹, $T=25^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.31. KOP5Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi. $E=2,0$ kV/mm, $\dot{\gamma}=1$ s⁻¹, $T=25^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.32. KOP6Li/silikon yağı için kayma geriliminin tanecik hacim yüzdesi ile değişimi. $E=2,0$ kV/mm, $\dot{\gamma}=1$ s⁻¹, $T=25^{\circ}\text{C}$

4.3.5. ER aktivitenin kayma hızı ile değişimi

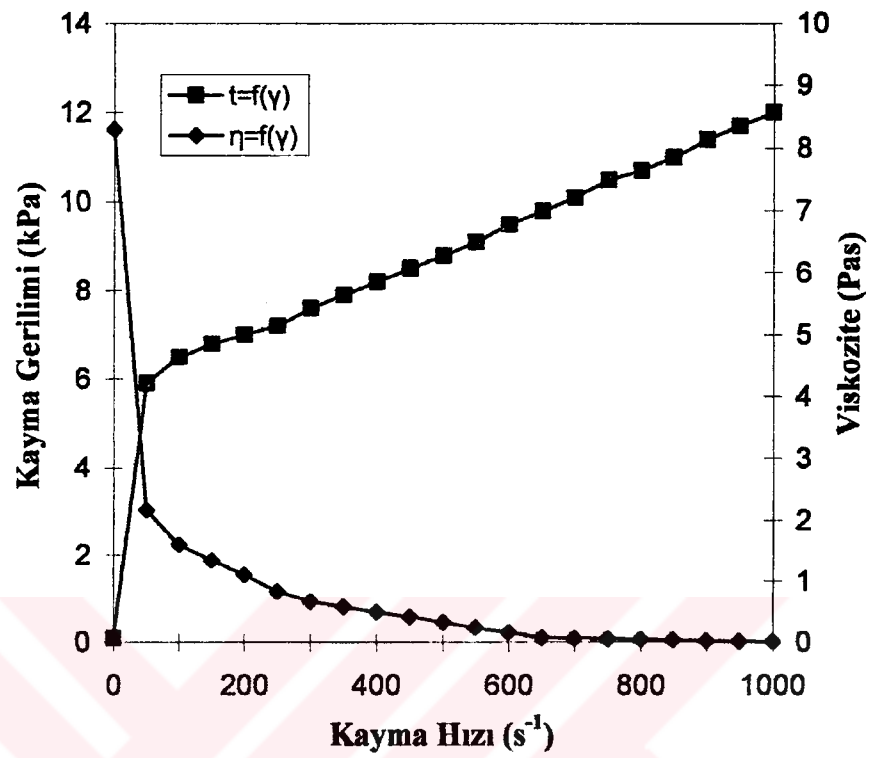
Şekil 4.33-38’de iyonomer/silikon yağı süspansiyonlarının optimum derişimde ($c = \%20$, m/m) kayma hızı-viskozite grafikleri verilmiştir. Her bir grafikte kayma hızının artırılmasıyla süspansiyonların viskozitelerinde üstel olarak bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma elektrik alan kuvveti uygulandığında daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. Bu nedenle süspansiyonlara 2,0 kV/mm elektrik alan uygulanarak ölçümler alınmıştır. Ayrıca viskozitede meydana gelen azalmayla kayma geriliminde de önemli ölçüde artışlar meydana gelmektedir. Buradan süspansiyonların kayma incelmesi türünden Newtonian olmayan visko-elastik bir davranış gösterdiği sonucuna varılabilir.

Block ve Kelly silikon yağ içerisinde hazırladıkları süspansiyonlarda silika ve kalsiyum titanat ile yaptıkları deneylerde, silika süspansiyonlarının elektrik alan yokluğunda Newtonian davranış sergilediğini, kalsiyum titanat süspansiyonlarının ise dilatant davranış sergilediğini belirtmişlerdir (2). Tanaka polianilinin ve magnezyum hidroksitin silikon yağ ortamında hazırlanan süspansiyonları ile yaptıkları çalışmalarda, hem elektrik alan yokluğunda hem de elektrik alan varlığında süspansiyonların kayma incelmesi gösterdikleri belirtilmiştir (130). Aynı şekilde sıvı kristal polisiloksan/silikon yağ sisteminin $E = 0$ kV/mm ve $E \neq 0$ kV/mm şartlarında da kayma incelmesi türünden reolojik bir davranış gösterdiği Otsubo tarafından rapor edilmiştir (131). Ayrıca Ünal ve arkadaşları tarafından poli(2-akrilamido-1-metil propane sülfonik asit)-Li/silikon yağı sistemi ile yapılan bir çalışmada viskozitenin elektrik alan kuvvetinin artmasıyla arttığı, kayma hızı artışı ile azaldığı rapor edilmiştir (132).

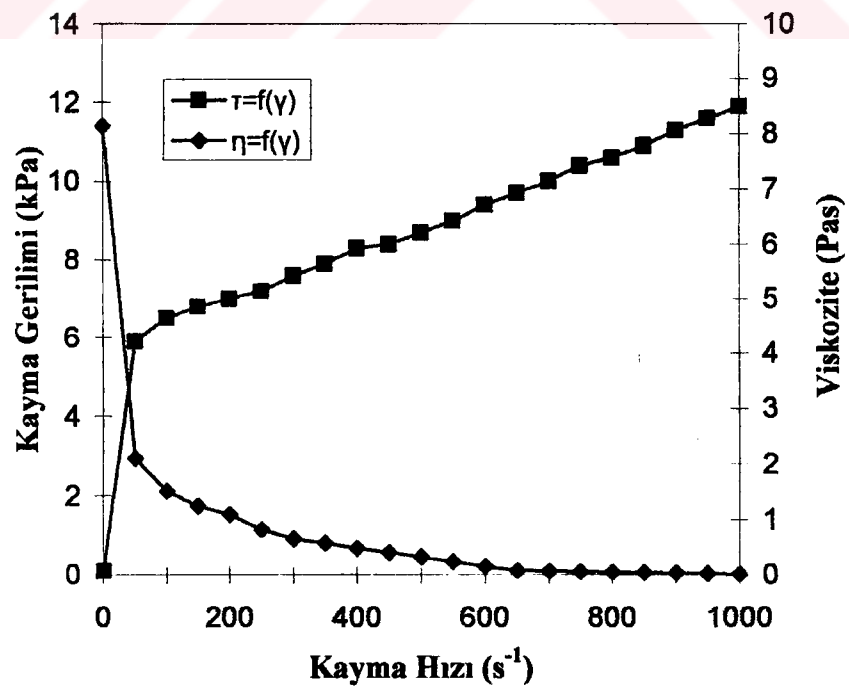
Kayma hızı arttığı zaman viskoz kuvvetlerde artar ve bu artışa paralel olarak süspansiyonun yapısal iskeletinde meydana gelebilecek bozunma da artabilir. Buna göre yüksek kayma hızında viskoz kuvvetler baskındır ve süspansiyonun yapısı elektrik alan kuvvetinin büyüklüğünden bağımsız hale gelir. Bu yüzden elektrik alan neticesinde oluşmuş olan süspansiyonun yapısı daha kolay bozulur ve viskozite artışı

da daha az olur. Grafiklerden görüldüğü gibi aynı elektrik alan kuvvetlerinde ve aynı kayma hızlarında KOP6Li süspansiyonlarında daha yüksek kayma gerilimi değerlerine ulaşılmaktadır. 2,0 kV/mm elektrik alan kuvveti ve 1 s^{-1} kayma hızında KOP6Li için $7 \mu\text{m}$ tanecik boyutunda 20 kPa değeri elde edilmiştir. Bu durum KOP6Li süspansiyonlarının ER aktivitesinin daha yüksek olduğunun bir göstergesidir. İyonomerlerin göstermiş oldukları ER aktiviteler karşılaştırılacak olursa, KOP6Li (19 kPa) > KOP5Li (13,2 kPa) > KOP4Li (12,2 kPa) > KOP1Li (12 kPa) > KOP2Li (11,8 kPa) > KOP3Li (11,4 kPa) sırasıyla değişmektedir. Ayrıca kopolimerlerin zincir yapısı dikkate alınırsa poliHEMA oranına bağlı olarak ER aktivitenin değiştiği söylenebilir. HEMA bloğunun mol kütlesinin artmasına paralel olarak ER aktivitesi de artmaktadır. Bunun yanında iyonomerlerin τ_0 (başlangıç gerilimleri) değerleri belirlenmiş ve KOP6Li (120 Pa) > KOP5Li (120 Pa) > KOP4Li (115 Pa) > KOP1Li (114 Pa) > KOP2Li (114 Pa) > KOP3Li (110 Pa) şeklinde değiştiği belirlenmiştir.

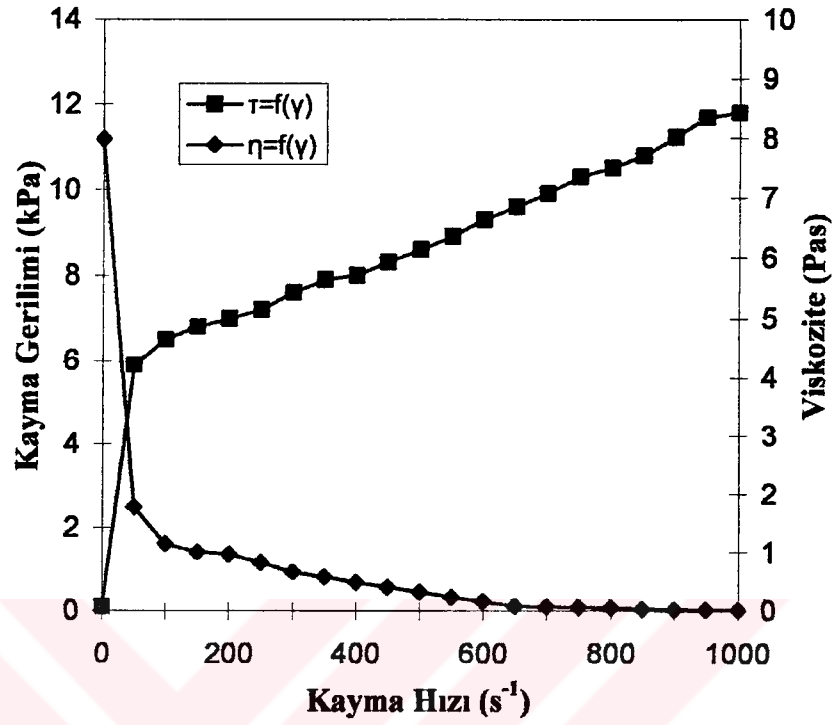
Kuramoto ve arkadaşları poli(o-anisidin) ve poli(o-anisidin)-silika kompoziti ile yaptıkları çalışmalarda 1,3 kV/mm elektrik alan kuvveti altında $18,7 \text{ s}^{-1}$ kayma hızında en yüksek kayma gerilimi değerine ulaşmışlar (1,2 kPa) ve diğer çalışmalarında sabit kayma hızı ($\dot{\gamma}=18,7 \text{ s}^{-1}$) değerlerini kullanmışlardır (133). Polipirol/silikon yağı sistemi ile yapılan bir diğer çalışmada ise, kayma hızı değeri (20 s^{-1}) sabit alınmıştır (134). Chiang ve Jamieson da sıvı kristal polimerlerle yaptıkları çalışmalarda ER aktivitenin kayma hızının artmasıyla azaldığı sonucuna ulaşmışlardır (135).



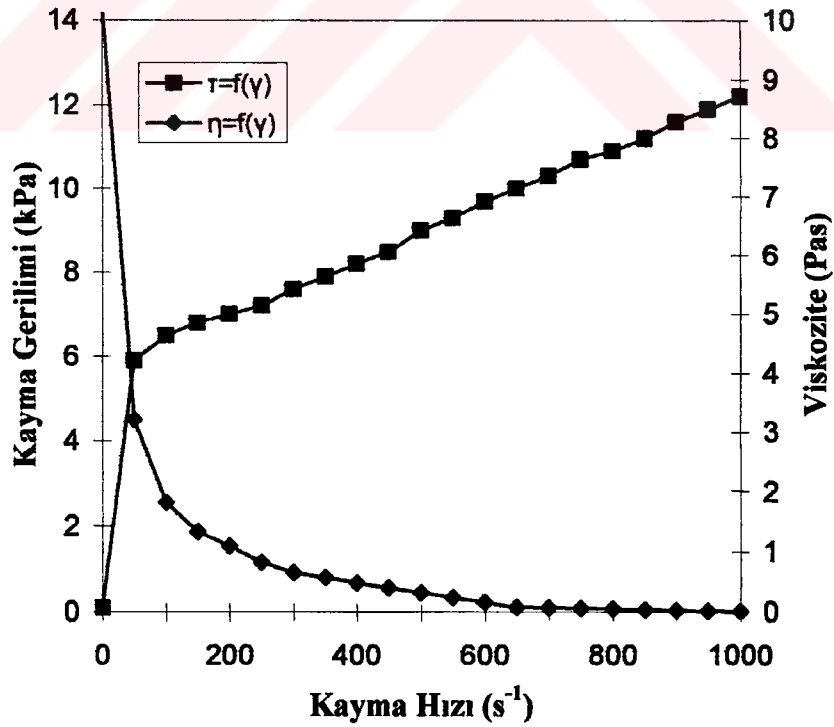
Şekil 4.33. KOP1Li/silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi. $c = \%20$ (m/m), $d=8\mu m$, $T=25^{\circ}C$, $E=2,0$ kV/mm.



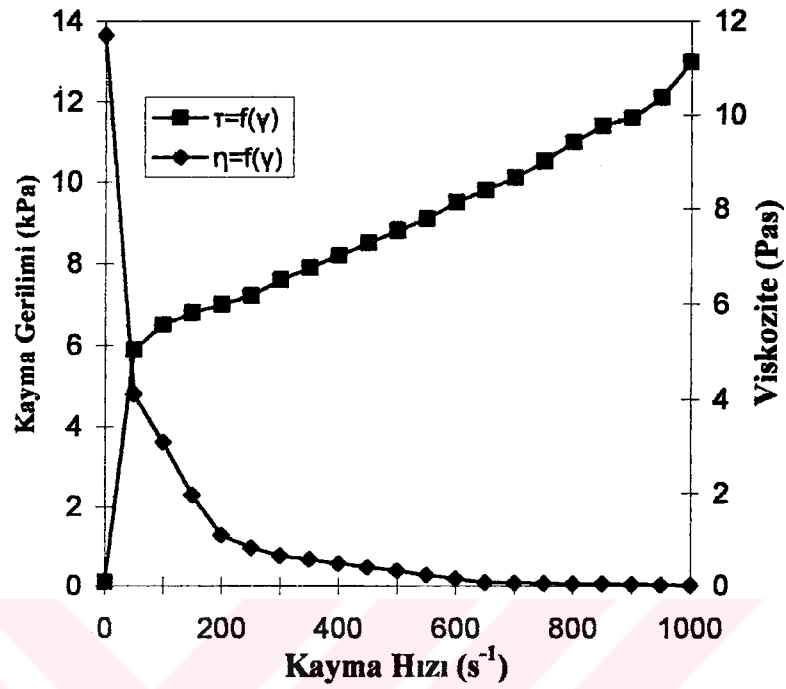
Şekil 4.34. KOP2Li/silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi. $c = \%20$ (m/m), $d=9\mu m$, $T=25^{\circ}C$, $E=2,0$ kV/mm



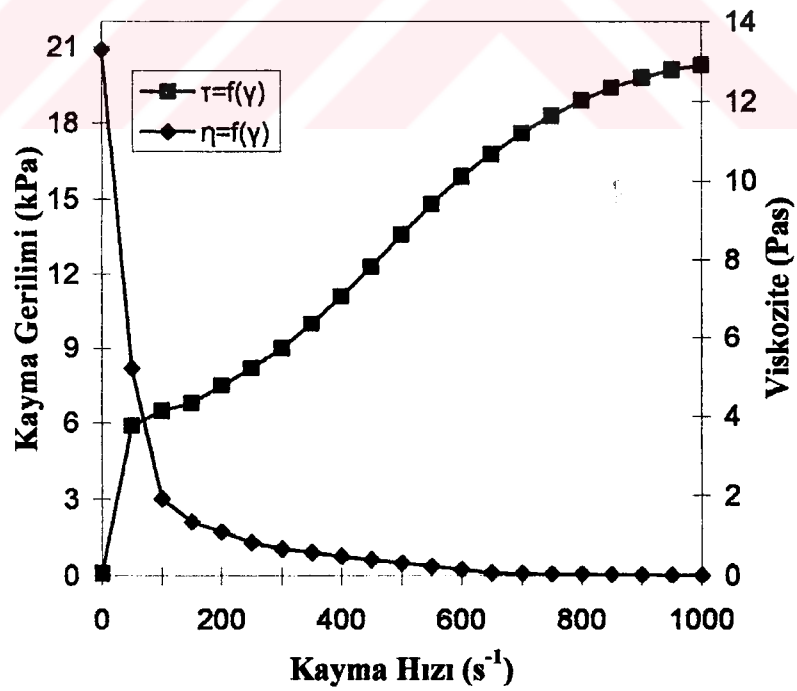
Şekil 4.35. KOP3Li/silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi. $c = \%20$ (m/m), $d=7\mu m$, $T=25^{\circ}C$, $E=2,0$ kV/mm



Şekil 4.36. KOP4Li/silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi. $c = \%20$ (m/m), $d=8\mu m$, $T=25^{\circ}C$, $E=2,0$ kV/mm



Şekil 4.37. KOP5Li/silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi. $c = \%20$ (m/m), $d=7\mu m$, $T=25^{\circ}C$, $E=2,0$ kV/mm



Şekil 4.38. KOP6Li/silikon yağı sisteminin viskozitesinin kayma hızı ile değişimi. $c = \%20$ (m/m), $d=7\mu m$, $T=25^{\circ}C$, $E=2,0$ kV/mm

4.3.6. Elektoreolojik aktiviteye sıcaklığın etkisi

ER akışkanların aktivitesi üzerine sıcaklığın etkisi pek az çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan akış ölçümleri sonucu süspansiyon non-Newtonian davranış sergiler ve sabit kayma hızında süspansiyon viskozitesi sıcaklıkla azalır. Bu değişimin nedeni sıcaklık artışıyla hidrodinamik kuvvetlerde meydana gelen azalmayla açıklanabilir.

ER aktivite üzerine sıcaklığın etkisi karmaşıktır ve bu konuda literatürde yapılan çalışmalarda çelişkiler gözlenmiştir. Klass ve Martinek, silika süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada sıcaklığın 25°C'den 65°C'ye çıkarılması ile ER etkide artış olduğunu belirtmişlerdir (19). Uejima'nın selüloz ile yaptığı çalışmada ise sıcaklık artışının ER aktivitede azalmaya neden olduğu belirlenmiştir (21). Bununla beraber Deinega ve arkadaşları nişasta ve poli(vinilasetat) dispersiyonlarının ER aktivitesinin 20-30 °C sıcaklık aralığında maksimum olduğunu belirtmişlerdir (22).

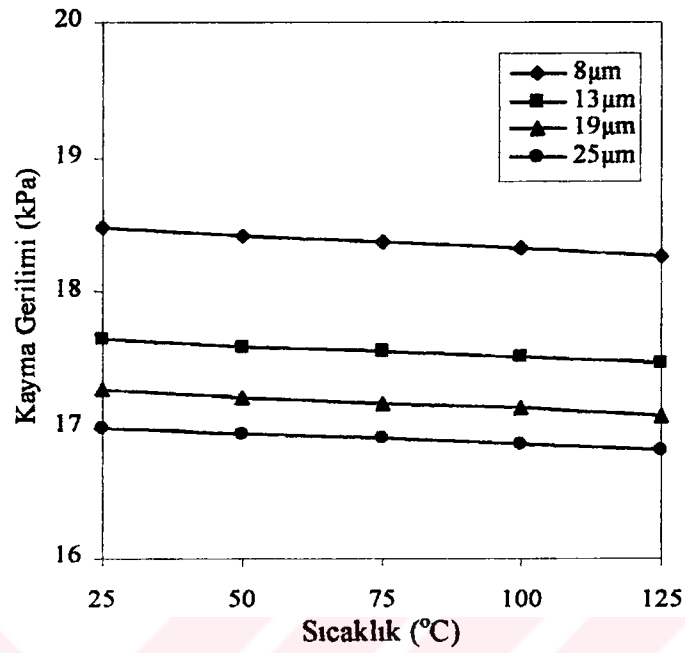
Sıcaklık değişiminin ER etkinin değişimindeki önemi ile ilgili iki fikir ortaya atılmıştır. Birincisi, ER süspansiyon için sıcaklık, polarizasyonun etkisini kesin olarak değiştirebilir. Bunun yanında tanecik iletkenliği ve dielektrik sabiti de sıcaklık ile değişebilir. İkincisi ise, sıcaklık taneciklerin çarpışma sayısının artmasını sağlar. Ayrıca yüksek sıcaklıkta Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı zayıf hale gelir. Bu durum ER etkinin azalmasına neden olur.

Hao (63) kayma gerilimin sıcaklıkla değişiminin taneciklerin iletkenliğine bağlı olduğunu kanıtlamıştır. Bir süspansiyon için tanecik iletkenliği 10^{-7} S/m değerinden büyükse, kayma geriliminin sıcaklık artışıyla azaldığı, eğer bu değerden küçükse kayma geriliminin sıcaklık artışıyla arttığı bulunmuştur.

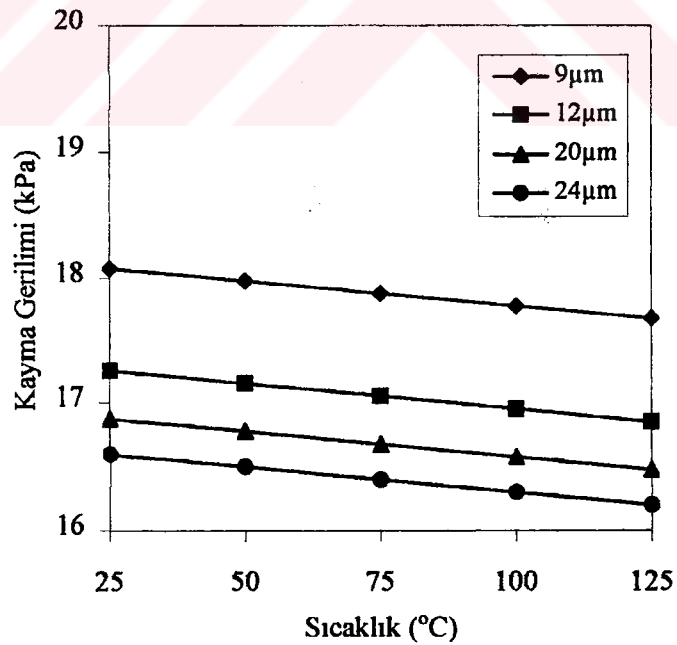
İyonomerlerden hazırlanan süspansiyonların optimum derişimde ($c = \%20$, m/m) viskozitelerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.39.-44.'de verilmiştir. Süspansiyonların 25-125°C aralığında, sabit kayma hızında ($\dot{\gamma} = 1$

s^{-1}) yapılan ölçümlerinde kayma geriliminin sıcaklık artışı ile çok az bir değişme gösterdiği görülmektedir. ER aktivitenin sıcaklık değişimi ile azalma eğilimi göstermesi, iyonomerlerin iletkenlik değerlerinin optimum değerden (ER akışkanlar için tanecik iletkenliği 10^{-7} S/m) büyük olduğunu belirtir. Ayrıca yüksek sıcaklık değerlerinde büyük tanecik boyutları için ER aktivitenin kayda değer bir azalmaya neden olduğu da grafiklerden görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta ER süspansiyon içerisindeki taneciklerin iletkenliğinin azalması ve dielektrik kaybının meydana gelmesi ER aktivitenin azalmasına neden olur. Bununla beraber sıcaklık artışıyla Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı zayıflar ve ER aktivitenin de azalmasına neden olur. İyonomerlerde sıcaklığın $25^{\circ}C$ 'den $125^{\circ}C$ 'ye artmasıyla oluşan ER aktivite kayıpları karşılaştırılacak olursa, KOP6Li (400 Pa) > KOP5Li (380 Pa) > KOP4Li (350 Pa) > KOP1Li (300 Pa) > KOP2Li (210 Pa) > KOP3Li (200 Pa) sırasıyla değişmektedir.

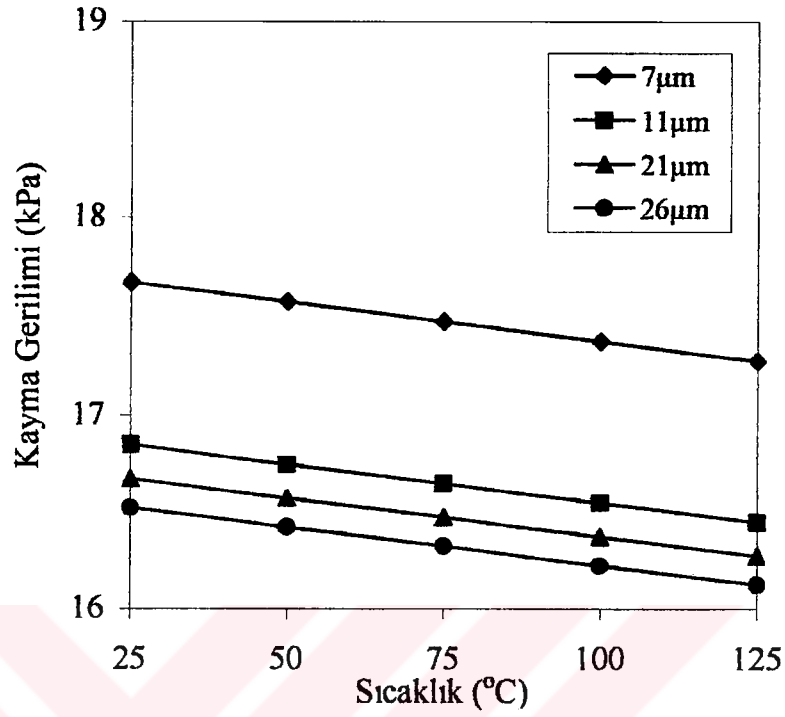
Ayrıca kopolimerlerin zincir yapısı dikkate alınırsa PoliHEMA oranına bağlı olarak ER aktivitenin değiştiği söylenebilir. Örneğin KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li iyonomerlerinde 4-VP bloğunun mol kütleleri yaklaşık aynı değerde iken (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li için sırasıyla 70000, 66000 ve 71000) HEMA bloğunun mol kütlesi artmakta (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li için sırasıyla 32000, 57000 ve 64000) ve buna paralel olarak ER aktivitesinde artma gözlenmektedir. Sıcaklık artışından etkilenmeyen ER akışkanlar literatürde belirtilmiştir. Örneğin Polimetakrilik asit/silikon yağı sisteminin aktivitesinin $0-80^{\circ}C$ aralığında değişmediği gözlenmiştir (136). Sıcaklık artmasıyla süspansiyonların diğer klasik sistemlerin aksine ER aktivitelerinin değişmemesi bu süspansiyonların çevre uyumluluğu ve sanayi uygulamaları açısından çok önemli ve istenilen bir sonuçtur. Yavuz ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Yavuz ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Polistiren-*blok*-poliizopiren/silikon yağı ve KNO_3 /silikon yağı sisteminde kayma geriliminin sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve ER aktivitenin sıcaklığın azalmasıyla arttığı gözlenmiştir (137, 138).



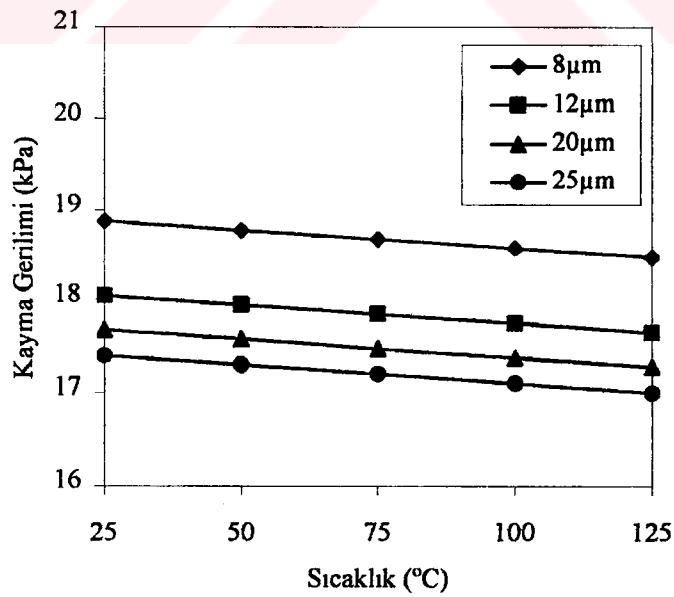
Şekil 4.39. KOP1Li/silikon yağı sisteminde farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi. $c = \%20$ (m/m), $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $E = 2,0 \text{ kV/mm}$.



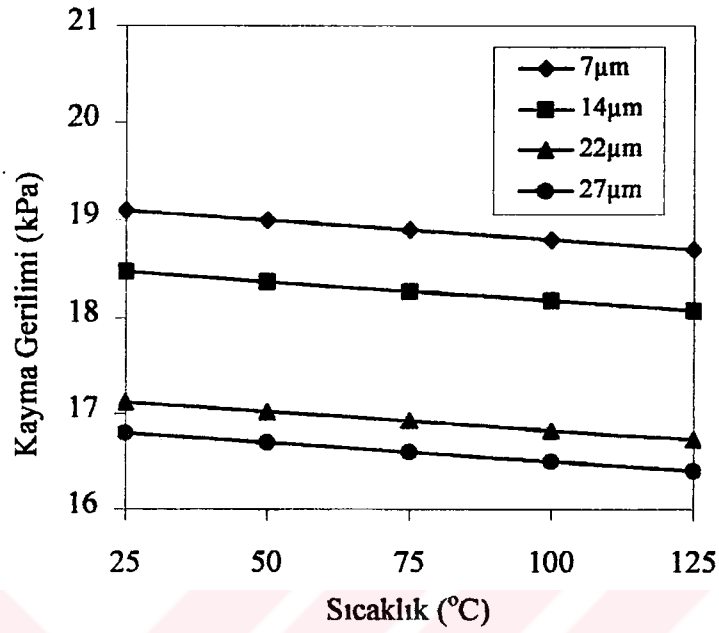
Şekil 4.40. KOP2Li, farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $E = 2,0 \text{ kV/mm}$.



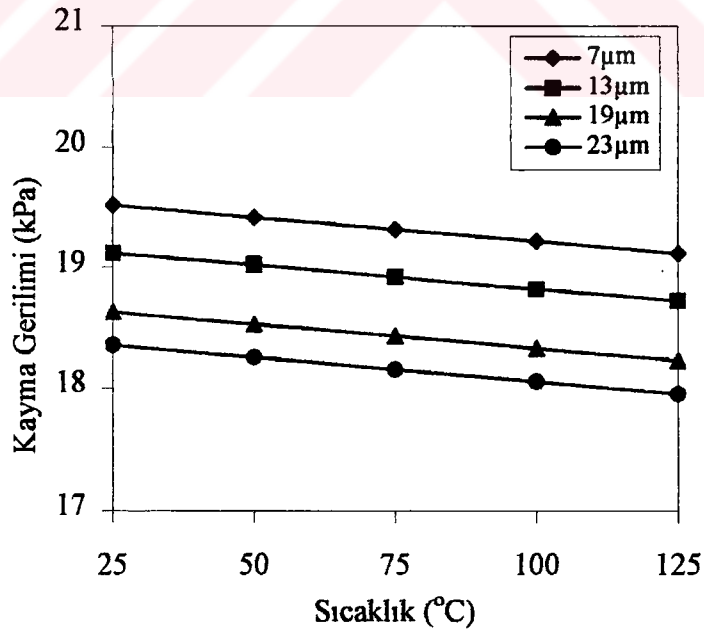
Şekil 4.41. KOP3Li, farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $E = 2,0 \text{ kV/mm}$.



Şekil 4.42. KOP4Li, farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $E = 2,0 \text{ kV/mm}$.



Şekil 4.43. KOP5Li, farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $E = 2,0 \text{ kV/mm}$.



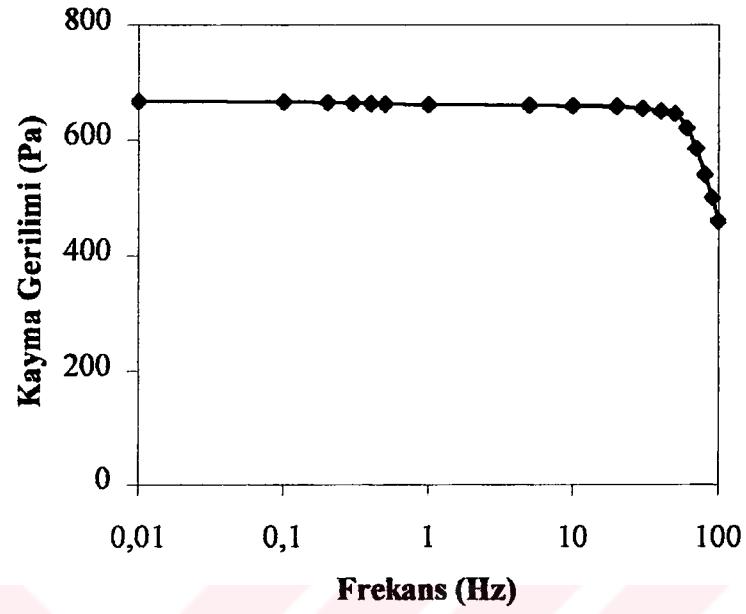
Şekil 4.44. KOP6Li, farklı tanecik boyutları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $E = 2,0 \text{ kV/mm}$.

4.3.7. Elektoreolojik aktiviteye frekans etkisi

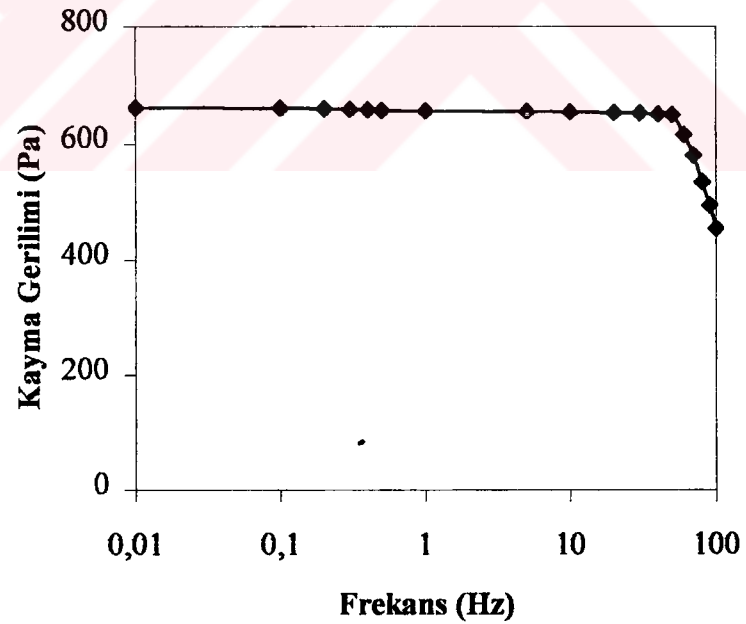
İyonmerlerin silikon yağ içerisinde hazırlanan süspansiyonlarının optimum derişimde ($c = \%20$, m/m) kayma gerilimlerinin frekansla değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.45-50’de verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi kayma geriliminin belirli bir frekans değerine kadar değişmediğı, ancak daha sonra ER aktivitenin azaldığı gözlenmektedir. İyonmerlerin ER aktivitesinin frekansla azalma eğilimi göstermeye başladığı frekanslar KOP6Li (80 Hz) > KOP5Li (78 Hz) > KOP4Li (75 Hz) > KOP1Li (74 Hz) > KOP2Li (68 Hz) > KOP3Li (60 Hz) şeklinde değişmektedir. Ayrıca 100 Hz’de iyonmerlerin kayma gerilimi kayıpları da KOP6Li ($\Delta\tau=245$ Pa) > KOP5Li ($\Delta\tau=220$ Pa) > KOP4Li ($\Delta\tau=217$ Pa) > KOP1Li ($\Delta\tau=215$ Pa) > KOP2Li ($\Delta\tau=212$ Pa) > KOP3Li ($\Delta\tau=207$ Pa) sırasıyla değiştiiği tespit edilmiştir. Burada KOP6Li iyonmerinin yüksek frekans değerinde bile en yüksek ER aktivite göstermesinin nedeni iletkenlik değerinin çalıştığımız diğer iyonmerlere göre daha yüksek oluşudur (Çizelge 4.12). Ancak KOP6Li iyonmerinde kayma geriliminin frekansla en çok azalma gösteriyor olması ise meydana gelen dielektrik kaybı nedeniyledir. Ayrıca kopolimerlerin zincir yapısı dikkate alınırda poliHEMA oranına bağlı olarak ER aktivitenin değiştiiği söylenebilir. poliHEMA bloğundaki lityum atomu iletkenliğe önemli ölçüde katkı sağlamaktadır. Zincir yapısındaki lityum atomu oranı arttıkça dielektrik sabiti değeri artmakta ve ER aktivitede artmaktadır. Örneğin KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li iyonmerlerinde 4-VP bloğunun mol kütleleri yaklaşık aynı değerde iken (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li için sırasıyla 70000, 66000 ve 71000) HEMA bloğunun mol kütlesi artmakta (KOP3Li, KOP5Li ve KOP6Li için sırasıyla 32000, 57000 ve 64000) ve buna paralel olarak ER aktivitesinde artma gözlenmektedir. Ancak frekans etkisiyle meydana gelen dielektrik kayıp ER aktivitenin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle en yüksek ER aktivite kaybı dielektrik sabiti en yüksek olan KOP6Li iyonmerinde oluşmaktadır.

Literatürdeki ER çalışmaların pek çoğu dc elektrik alan kuvveti altında (sabit frekansta) bazıları da ac elektrik alan altında (değişken frekansta) yapılmıştır. Alan

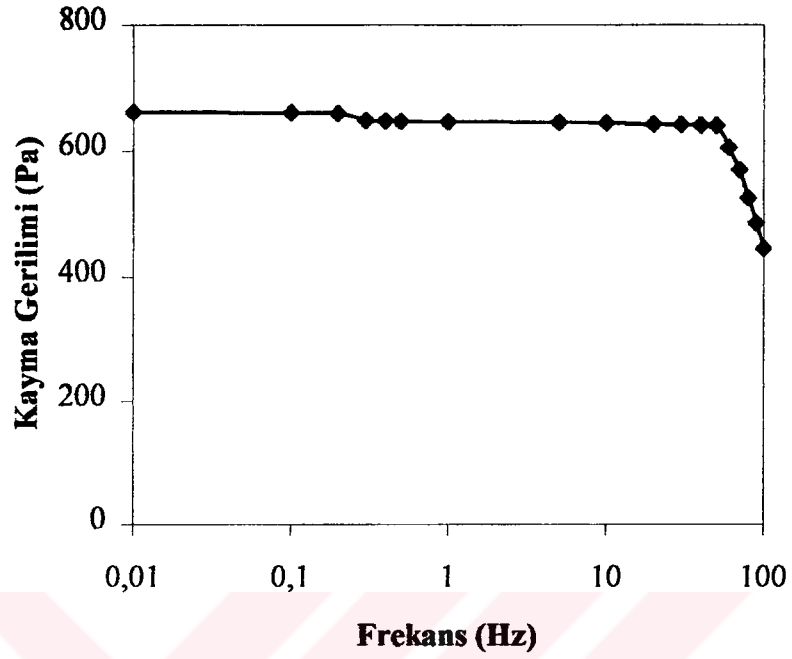
frekansının ER aktivite üzerine etkisi farklılık göstermektedir. Wen ve Lu iki çeşit difüzyon pompası yağı içerisinde hazırlanan alüminyum tozları süspansiyonu ile yaptıkları çalışmada, 100 V/mm elektrik alanda metal taneciklerinin zincir yapısını meydana getirdiklerini gözlemiştir. Ancak 0-5000 V/mm elektrik alan ve 10-4000 Hz frekans altında yaptıkları çalışmada kayma geriliminin 2000 Hz değerinde ciddi bir artış gösterdiğini kaydetmişlerdir. Bunun nedenini metal taneciklerin kapasitans değerlerinin bu frekans değerinde önemli bir artış kaydetmesi olarak açıklamışlardır (139). Hao ve Xu'nun silikon yağ içerisinde hazırladıkları zeolit dispersiyonları ile yaptıkları çalışmalarda frekansı $1-10^4$ Hz aralığında değiştirerek ER aktivitenin değişimini incelemişlerdir (105). Her iki çalışmada da 100 Hz'ten sonra frekans artışı ile ER aktivitenin azaldığı kaydedilmiştir. Ancak Rankin ve Klingenberg'in Brij promoteri ile aktive edilmiş $BaTiO_3$ süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada ise ER aktivitenin frekans artışı ile doğrusal bir artış gösterdiği ifade edilmiştir (93). Chin ve arkadaşlarının poli(p-fenilen) süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada 60 Hz'ten sonra süspansiyonların dielektrik sabitinin azaldığı ve bunun dispersiyonun polarizasyonunu etkilemesinden ileri geldiği belirtilmiştir (125).



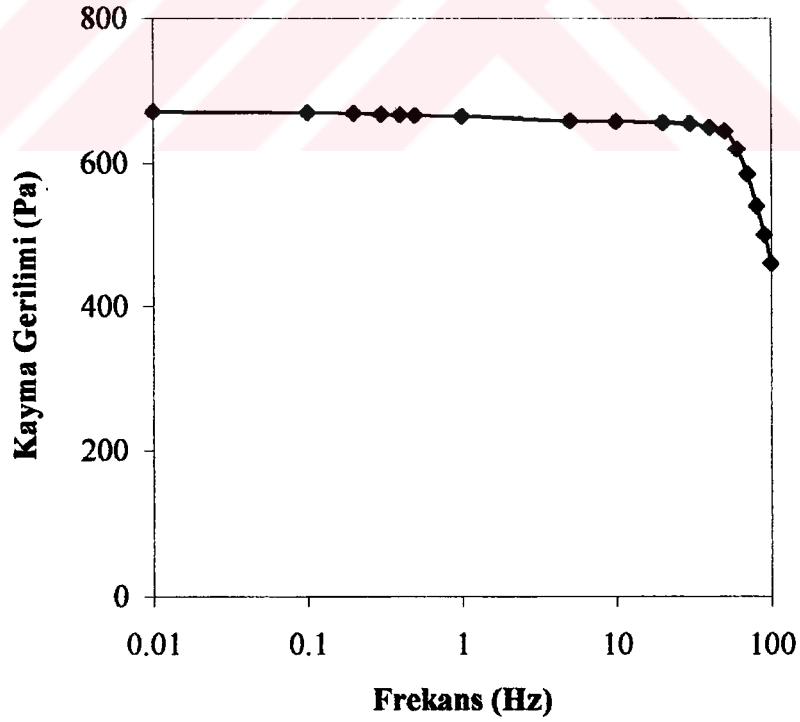
Şekil 4.45. KOP1Li için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $E=2,0$ kV/mm, $d= 8\mu\text{m}$.



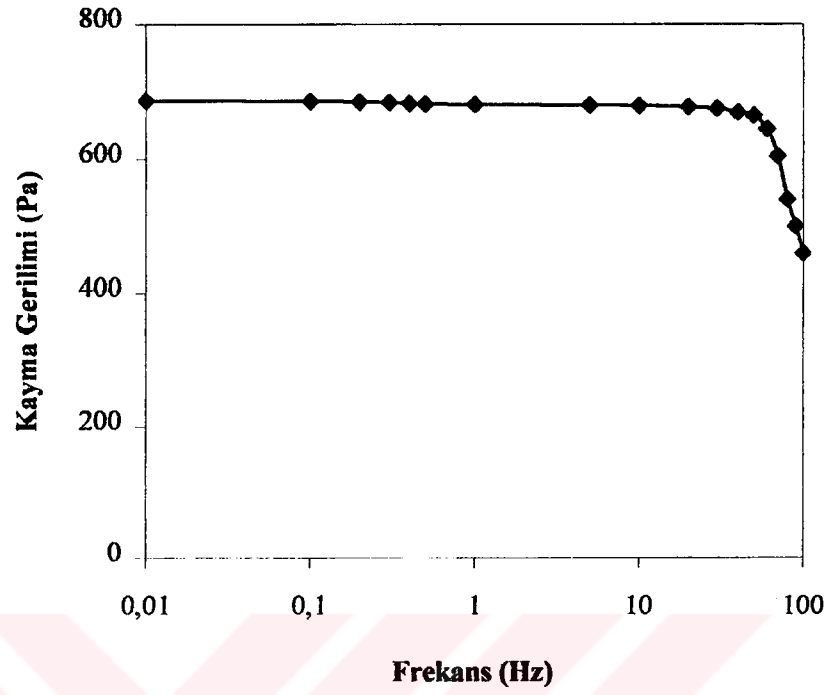
Şekil 4.46. KOP2Li için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $E=2,0$ kV/mm, $d= 9\mu\text{m}$.



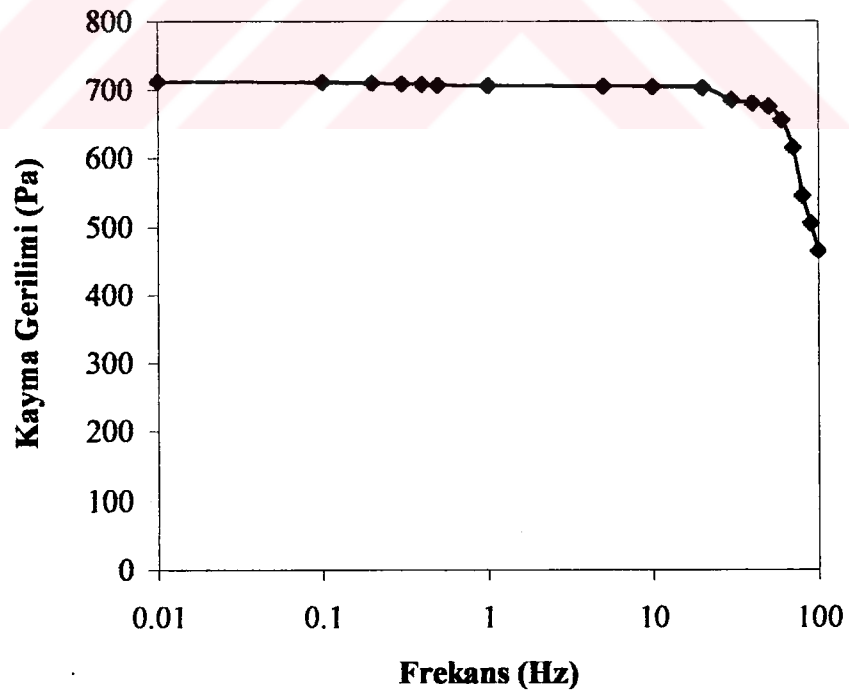
Şekil 4.47. KOP3Li için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $E=2,0$ kV/mm, $d=7\mu\text{m}$.



Şekil 4.48. KOP4Li için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $E=2,0$ kV/mm, $d=8\mu\text{m}$.



Şekil 4.49. KOP5Li için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $E=2,0$ kV/mm, $d=7\mu\text{m}$.



Şekil 4.50. KOP6Li için kayma gerilimi üzerine frekans etkisi. $c = \%20$ (m/m), dispersiyon ortamı: silikon yağ, $E=2,0$ kV/mm, $d=7\mu\text{m}$.

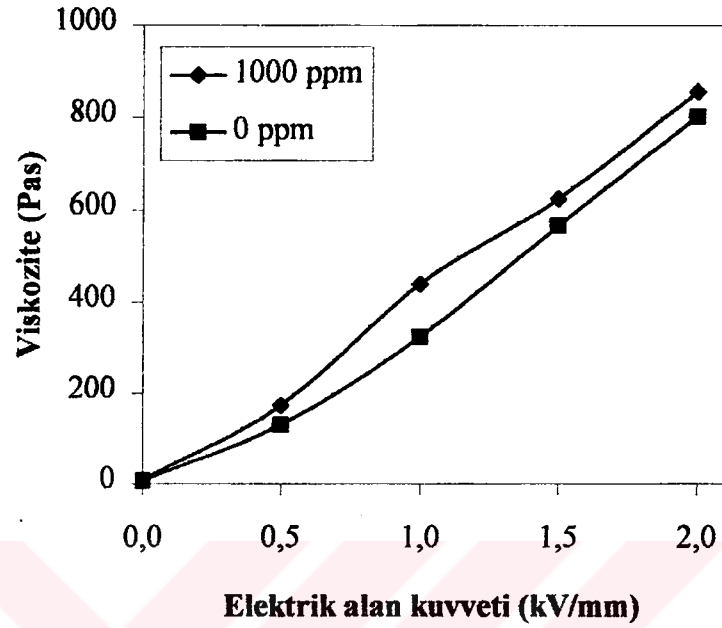
4.3.8. Elektoreolojik aktiviteye promoter etkisi

ER akışkanları ilk kez inceleyen Winslow, akışkanların bazılarının ER aktivite gösterebilmek için su ve alkol gibi polar yapıdaki promoter adı verilen maddelere ihtiyaç duyduğunu belirtmiştir (1). Yaş ER akışkanlar da (78) denilen bu sistemlerde üç bileşen söz konusudur. Bunlar: (1) yüksek dielektrik sabitine sahip dağılmış faz, (2) yalıtkan dağıtma ortamı ve (3) promoter. Promoter ilavesi yaş ER akışkanlarda bazen aktivite gösterebilmesi için bir ön koşul bazen de ER aktiviteyi artırıcı bir yardımcı maddedir (78). Polianilin ve polipirol gibi bazı iletken polimerlerin silikon yağ içerisinde oluşturduğu ER akışkanların ise bu tür promoterlerin ilavesi olmadan ER aktivite gösterdiği bilinmektedir (52).

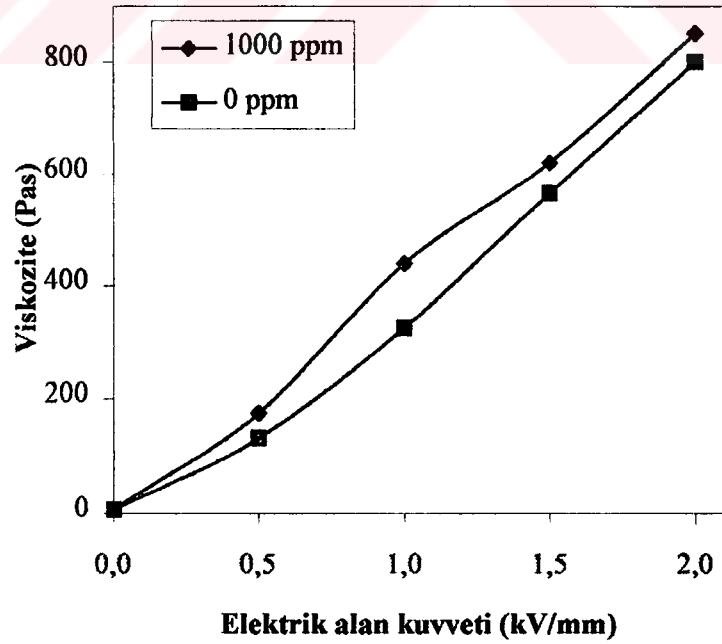
Susuz ER akışkan geliştirilmeden önce, ER karşılık vermede suyun anahtar bir rol oynadığına inanılırdı. ER aktivite üzerine suyun etkisini inceleyen birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. ER süspansiyonlarda gerilimin su varlığında belirgin olarak artış gösterdiği bulunmuştur (22, 55). Uejima (21) ise farklı bir durum bulmuş ve viskozitenin su ile artmasının süspansiyonun su miktarı açısından doygun olmasına bağlamıştır. ER etkide suyun varlığının taneciklerin dielektrik sabitini ve etkileşimini artırdığı rapor edilmiştir (21, 22).

ER akışkanlarda süspansiyon ortamının düşük iletkenliğe sahip olması gerekir. Uygulanan elektrik alana tepki gösterebilmek ve büyük miktarlarda ER etki oluşturabilmek için bazı organik taneciklerin oluşturduğu süspansiyon ortamında küçük miktarlarda (ppm mertebesinde) su gibi polar bir maddenin varlığına ihtiyaç vardır. Bununla birlikte suyun varlığı süspansiyon ortamının iletkenliğini artırır ve ER sıvıların uygulama alanlarında güçlükler doğurur. Bu aşamada sentezlenmiş olan iyonomerlerin kuru, (ER aktivite için eser miktarda herhangi bir polar sıvıya ihtiyaç göstermeyen) ya da ER akışkanların istenen bütün özellikleri göstererek yaş (ER aktivite için polar sıvıya ihtiyaç gösteren) ER akışkan gibi olup olmadığını araştırılmıştır.

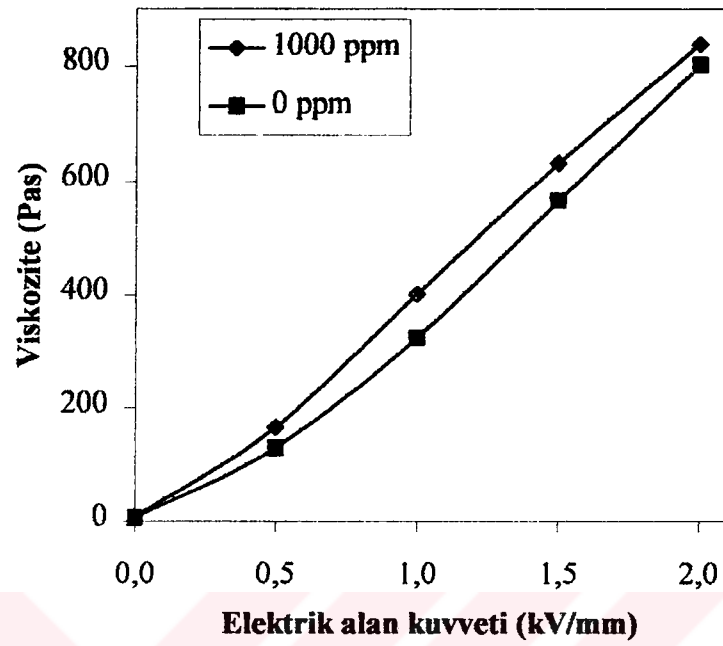
Hazırlanan iyonomerlerin ER aktiviteleri üzerine ppm mertebesindeki polar sıvıların ilavesinin etkisini incelemek amacıyla otomatik pipet yardımıyla su, etanol, gliserin ve sodyumlauriletarsülfat promoterları ilave edilerek optimum derişim ($c = \%20$) ve optimum tanecik boyutunda ($d = 7\mu\text{m}$) aktivitesi diğer iyonomerlerden daha yüksek olan KOP6Li/silikon yağ süspansiyon sisteminde ölçümler yapıldı. Deneylerde süspansiyonlara ppm mertebesinde ilave edilen promoterin süspansiyonların ER aktivitesi üzerine etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.51-54te verilmiştir. İyonomer süspansiyonlarının promoter ilavesiyle çok az da olsa bir aktivite artışı gösterdiği, 2,0 kV/mm elektrik alan kuvveti altında ise elektriksel bozunmaya uğradığı görüldü. Buradan iyonomerlerin literatürde kuru ER materyaller olarak nitelenen özellikte oldukları ve promoter ilavesine ihtiyaç göstermeksizin ER aktivite gösterdikleri tespit edildi. Su ile aktiflenmiş bir ER sistemde elektriksel çift tabaka ile kendiliğinden oluşan polarizasyon, yüksek sıcaklık ve elektrik alan kuvvetlerinde ER etki azalırken, susuz ER sistemlerde taneciklerin hareketliliği gibi dinamik özelliklerinin değişmesi önemli ölçüde ER etkiyi artırır. Bu sonuçlar endüstri tarafından arzu edilen sanayi uygulaması ve çevre şartlarına uyum açısından önemli bulgulardır.



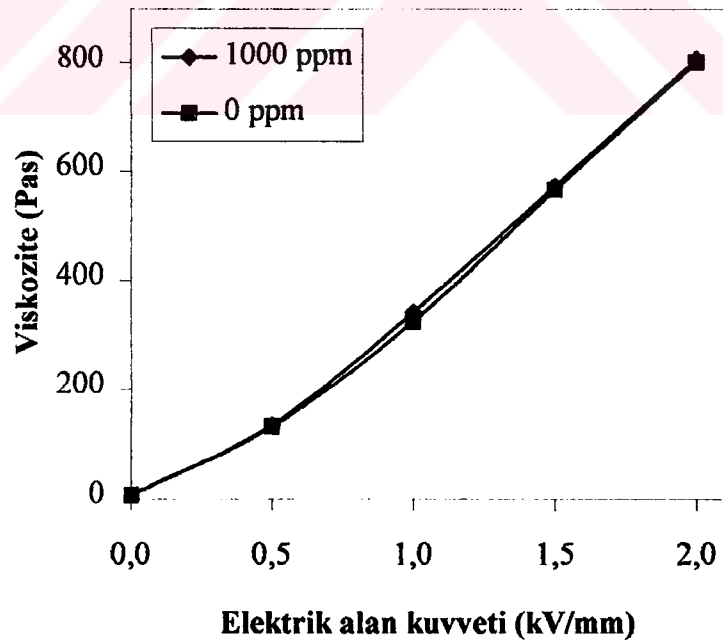
Şekil 4.51. KOP6Li viskozitesinin su ilavesi ile elektrik alan kuvveti etkisinde değişimi. $\gamma=1 \text{ s}^{-1}$ $c = \%20 \text{ (m/m)}$, $d=7\mu\text{m}$, dispersiyon ortamı: silikon yağ, $T=25^\circ\text{C}$



Şekil 4.52. KOP6Li viskozitesinin etanol ilavesi ile elektrik alan kuvveti etkisinde değişimi. $\gamma=1 \text{ s}^{-1}$ $c = \%20 \text{ (m/m)}$, $d=7\mu\text{m}$, dispersiyon ortamı: silikon yağ, $T=25^\circ\text{C}$



Şekil 4.53. KOP6Li viskozitesinin gliserin ilavesi ile elektrik alan kuvveti etkisinde değişimi. $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$ c = %20 (m/m), d=7 μm , dispersiyon ortamı: silikon yağ, T=25°C



Şekil 4.54. KOP6Li viskozitesinin sodyumlauriletersülfat ilavesi ile elektrik alan kuvveti etkisinde değişimi. $\dot{\gamma}=50 \text{ s}^{-1}$ c = %20 (m/m), d=7 μm , dispersiyon ortamı: silikon yağ, T=25°C

5. SONUÇLAR

1. Çalışılan polimerlerin sayıca ortalama moleköl kütleleri ($\overline{M}_n$), GPC ve uç grup analizleri ile yapılan ölçümlerden KOP1, KOP2, KOP3, KOP4, KOP5 ve KOP6 için sırasıyla 94000 g/mol, 100000 g/mol, 102000 g/mol, 126000 g/mol, 123000 g/mol, ve 135000 g/mol, olarak bulundu.
2. İyonomerlerin ER akışkan oluşturabilmek için uygun olduğu elde edilen iletkenlik ve dielektrik sabitlerinden belirlendi.
3. Tanecik büyüklüğünün azalmasıyla çökelme kararlılığının tanecik büyüklüğü ile artış gösterdiği tespit edildi.
4. Çökelme kararlılığın bütün süspansiyonlar için en iyi silikon yağda ve %5 derişimde olduğu, çalışılan altı iyonomerik tuz içerisinde ise 19 gün ile en yüksek KOP6Li tuzunda olduğu gözlemlendi.
5. İyonomerlerin ER aktivitesi için optimum süspansiyon derişimi %20 (m/m) olarak bulundu.
6. ER aktivitenin elektrik alan kuvvetindeki artışa paralel olarak artış gösterdiği tespit edildi.
7. En yüksek ER aktivite KOP6Li'nin silikon yağ içerisinde hazırlanan süspansiyonlarında 7µm tanecik boyutu, 2,0 kV/mm elektrik alan kuvveti, % 30 tanecik derişimi ve 1 s⁻¹ kayma hızı şartlarında kayma gerilimi değeri 22 kPa olarak ölçüldü.
8. ER aktivitenin kayma hızının azalması ile arttığı ve çalışılan polimerlerin kayma incelenmesi türünden bir non-Newtonian reolojik davranış gösterdiği belirlendi.

9. Sıcaklık artışının yüksek kayma hızlarında süspansiyonların viskozitelerinde çok küçük bir azalmaya neden olduğu, düşük kayma hızlarında ise bir etkisinin olmadığı gözlemlendi.
10. ER aktivitenin $KOP3Li < KOP2Li < KOP1Li < KOP4Li < KOP5Li < KOP6Li$ sıralamasına göre artış gösterdiği bulundu.
11. ER aktivitenin frekans artışı ile $KOP6Li (80 \text{ Hz}) > KOP5Li (78 \text{ Hz}) > KOP4Li (75 \text{ Hz}) > KOP1Li (74 \text{ Hz}) > KOP2Li (68 \text{ Hz}) > KOP3Li (60 \text{ Hz})$ değerlerine kadar değişmediği daha yüksek değerlerde ise azaldığı gözlemlendi.
12. ER aktivitenin artan HEMA bloğu mol kütlesine paralel olarak arttığı ve $KOP3Li < KOP2Li < KOP1Li < KOP4Li < KOP5Li < KOP6Li$ sıralamasına göre bir değişim gösterdiği tespit edildi.
13. Çeşitli promoterlar ile yapılan denemelerde promoterların düşük elektrik alan kuvvetlerinde polimer tuzlarının ER aktivitesinde çok küçük artışlara neden olduğu, ancak yüksek elektrik alan etkisinde elektriksel bozunmaya neden olduğu ve bu tuzların kuru ER aktif materyaller olduğu sonucuna varıldı.
14. Elde edilen sonuçlardan hazırlanan iyonomerik süspansiyonların göstermiş olduğu yüksek kayma gerilimi değerlerinin endüstriyel kullanım açısından oldukça önemli olduğu tespit edildi. Bundan sonraki çalışmamızda bu süspansiyonların otomobil amortisörleri içerisinde ER aktif akışkan olarak kullanılabilirliği konusu üzerine yoğunlaşacaktır.

Dr. YUSUF KURTAN KURBAN
T.C. MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI
T.C. İZMİR İLİ EĞİTİM BAKANLIĞI
T.C. İZMİR İLİ EĞİTİM BAKANLIĞI
T.C. İZMİR İLİ EĞİTİM BAKANLIĞI

KAYNAKLAR

1. Winslow, W. M., "Induced fibrillation suspension", *J. Appl. Phys.*, 20: 1137-1140 (1949)
2. Block, H., and Kelly, J.P., "Electro-rheology", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21(12): 1661-1667 (1988)
3. Parthasarathy, M. and Klingenberg, D.J., "Electrorheology: Mechanisms and models", *Mater. Sci. Eng.*, 17(2): 57-103 (1996)
4. Hao, T., "Electrorheological suspensions", *Adv. Coll. Int. Sci.*, 97(1-3): 1-32 (2002)
5. Li, D., "Electro-viscous effects on pressure-driven liquid flow in microchannels", *Coll. Surf. A: Phys. Eng. As.*, 195(1-3): 35-57 (2001)
6. Chandra, A., "Effects of ion atmosphere relaxation on dipole isomerization reactions in electrolyte solutions", *J. Mol. Str.: THEOCHEM*, 422, 49-55 (1998)
7. Dhont, J. K. G., Briels, W. J., "Viscoelasticity of suspensions of long, rigid rods", *Coll. Surf. A: Phys. and Eng. As.*, 213(2-3): 131-156 (2003)
8. Ren, L., Li, D. and Qu, W., "Electro-Viscous Effects on Liquid Flow in Microchannels", *J. Coll. Int. Sci.*, 233(1):12-22 (2001)
9. Klass, D.L. and Martinek, T.W., "Electroviscous fluids. I. Rheological properties", *J. Appl. Phys.*, 38(1): 67-74(1967)
10. Uejima, H., "Dielectric mechanism and rheological properties of electro-fluids", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 11(3):319-326 (1972)
11. Deinega, Yu.F. and Vinogradov, G.V., "Electric fields in the rheology of disperse systems" *Rheol. Acta*, 23(6):636-651 (1984)
12. J.E. Stangroom, "Electrorheological fluids", *Phys. Techn.*, 14(6): 290-296 (1983)
13. Klingenberg, D. J., Swol, F., Zukoski, C. F., "Dynamic simulation of electrorheological suspensions", *J. Chem. Phys.*, 91(12): 7888-7895 (1989)
14. Yang, I. K. and Huang, I. T., "The electrorheology of rigid rod poly(n-hexyl isocyanate) solutions", *Inc. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 35:1217-1224 (1997)
15. Inoue, A., Maniwa, S., "Electrorheological behavior of two thermotropic and lyotropic liquid crystalline polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 59:797-802 (1996)
16. Negita, K., "Electrorheological effect in the nematic phase of-4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl", *J. Phys. Chem.*, 105(17): 7837-7841(1996).

17. Chiang, Y. C., Jamieson, A. M., Zhao, Y., Kasko, A. M., "Effect of molecular architecture on the electrorheological behavior of liquid crystal polymers in nematic solvents", *Rheol. Acta*, 36:505-512(1997)
18. Tajiri, K., Ohta, K., Nagaya, T. and Orihara, H., "Electrorheological effect in immiscible polymer blends", *J. Rheol.*, 41(2): 335-341 (1997).
19. Pan, X. and McKinley, G.H., "Characteristics of Electrorheological Responses in an Emulsion System", *J. Coll. Int. Sci.*, 195(1): 101-113 (1997).
20. Kimura, H., Aikawa, A., Masubuchi, Y., Takimoto, J., Koyama, K. and Uemura, T., "Positive and negative electro-rheological effect of liquid blends", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 76(1): 199-211 (1998).
21. Ha, J. and Yang, S., "Rheological responses of oil-in-oil emulsions in an electric field", *J. Rheol.*, 44(2): 235-256 (2000).
22. Hong, T., Xiaopeng, Z., Shu, L., "Design and performance research of an adaptive damper composed of electrorheological fluids and piezoelectric ceramics", *Smart Mater. Struct.*, 12, 347-354 (2003)
23. Winslow, W. M., U.S. Patent 2661596 (1953)
24. Winslow, W. M., U.S. Patent 3047507 (1962)
25. Kanbara, M., Tomizawa, H., European Patent 0361931 (1990)
26. Gillies, D., Sutcliffe, L., Bailey, P., GB Patent 2219598 (1989)
27. Filisko, F.E., Armstrong, W.F., European Patent 0313351 (1989)
28. Filisko, F.E., Armstrong, W.F., European Patent 0265252 (1988)
29. Goossens, J., Oppermann, G., US Patent 4702855 (1987)
30. Franks, G. V., Zhou, Z., Duin, N. J., "Effect of interparticle forces on shear thickening of oxide suspensions", *J. Rheol.*, 44(4): 759-779 (2000)
31. Carlson, J. D., US Patent 4772407 (1988)
32. Block, H., Kelley, J. P., US Patent 1501635 (1987)
33. Podszun, W., Bloodworth, R., Oppermann, G., US Patent 5503763 (1996)
34. Pialet, J. W., US Patent 5558811 (1996)
35. Bryant, C. P., Lal, K., Pialet, J. W., US Patent 5435932 (1995)
36. Gow, C. J. and Zukoski, C. F., "Electrorheological properties of polyaniline suspensions", *J. Coll. Int. Sci.*, 136(1): 175-188 (1990).
37. Zhu, Y., Ding, S., Dong, Y., Hu, Y., "Electrorheological behavior of copper phthalocyanine-doped MCM-41 suspensions", *Coll. Surf. A:Physicochem. Eng. As.*, 220(1-3):131-138 (2003)
38. Carlson, J. D., Weiss, K. D., Bares, J. E., WO Patent 9312192 (1993)
39. Stangroom, J. E., GB Patent 1570234 (1980)

40. Westhaver, J. E., US Patent 3970573 (1976)
41. Xu, Y. and Liang, R., "Electrorheological properties of semiconducting polymer-based suspensions", *J. Rheol.*, 35(7): 1355-1373 (1991)
42. Kim, S. G., Kim, J. W., Choi, H. J., "Synthesis and electrorheological characterization of emulsion-polymerized dodecylbenzenesulfonic acid doped polyaniline-based suspensions", benzenesulfonic acid doped polyaniline-based suspensions", *Coll. Polym. Sci.*, 278: 894-898 (2000)
43. Prick, D., Grasshoff, H., Kohnz, H., Finmans, P., et al., US Patent 5800731 (1998)
44. Haji, K., Sasaki, M., Matsuno, M., European Patent 0798368 (1997)
45. Boissy, C., Atten, P. and Foulc, J.-N., "On a negative electrorheological effect", *J. Electrostatics*, 35(1): 13-20 (1995)
46. Wu, C.W. and Conrad, H., "Electrical properties of electrorheological particle clusters", *Mater. Sci. Eng. A*, 255(1-2):66-69 (1998)
47. Trlica, J., Quadrat, Q., Bradna, P., Pavlinek, V. and Saha, P., "An anomalous electrorheological behavior of magnesium hydroxide suspensions in silicone oil", *J. Rheol.*, 40(5): 943-946 (1996)
48. Filisko, F.E. In: Tao, R., Editor, Proc. Intern. Conf. On Electrorheological Fluids, *World Sci*, 116 (1992)
49. Carreira, L., Mihajlov, V.S., US Patent 3553708 (1971)
50. Sakai, N., Komoda, Y., Rao, T.N. and Fujishima, A., "Effect of adsorbed water on the photoelectrorheology of TiO₂ particle suspensions", *J. Electroan. Chem.*, 445:1-6 (1998)
51. Komoda, Y., Rao, T.N., Tryk, D.A. and Fujishima, A., "Influence of the rotation rate of a rotary viscometer on the photoelectrorheological properties of TiO₂ particle suspensions", *J. Electroan. Chem.*, 459:155-165 (1998)
52. Abu-Jdayil, B., Brunn, P. O., "Effects of electrode morphology on the slit flow of an electrorheological fluid", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 63: 45-61 (1996)
53. Hao, T., Xu, Z. and Xu, Y., "Correlation of the Dielectric Properties of Dispersed Particles with the Electrorheological Effect", *J. Coll. Inter. Sci.*, 190(2): 334-340 (1997)
54. Block, H., Kelley, J. P., Qin, A. and Watson, T., "Materials and mechanisms in electrorheology", *Langmuir*, 6(1): 6-14 (1990)
55. Hao, T., "The Interfacial Polarization-Induced Electrorheological Effect", *J. Coll. Inter. Sci.*, 206(1): 240-246 (1998)
56. Atten, P., Boissy, C. and Foulc, J.-N., "The role of conduction in electrorheological fluids : from interaction between particles to structuration of suspensions", *J. Electrostatics*, 40-41:3-12 (1997)

57. Choi, H. J., Kim, T. W., Cho, M. S., Kim, S. G. and Jhon, M. S., "Electrorheological characterization of polyaniline dispersions", *European Polymer Journal*, 33(5):699-703 (1997)
58. F. Ikazaki, A. Kawai, T. Kawakami, K. Edamura, K. Sakuri, H. Anzai et al., "Mechanisms of electrorheology: The effect of the dielectric property", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31(3): 336-347 (1998)
59. Ota, M., Miyamoto, T., "Optimum particle size distribution of an electrorheological fluid", *J. Appl. Phys.*, 76(9): 5528-5532 (1994)
60. Kimura, H., Aikawa, K., Masubuchi, Y., Takimoto, J., "Phase structure change and ER effect in liquid crystalline polymer/dimethylsiloxane blends", *Rheol. Acta*, 37:54-60 (1998)
61. Lengálová, A., Pavlínek V., "Influence of particle concentration on the electrorheological efficiency of polyaniline suspensions", *European Polymer Journal*, 39(4): 641-645 (2003)
62. Otsubo, Y., Edamura, K., "Static yield stress of electrorheologica fluids", *J. Coll. Inter. Sci.*, 172: 530-535 (1995)
63. Hao, T., Xu, Y., "Microstructure-Confined Mechanical and Electric Properties of the Electrorheological Fluids under the Oscillatory Mechanical Field", *J. Coll. Inter. Sci.*, 185(2): 324-331 (1997)
64. Ma, Y., Zhang, Y., Lu, K., "Frequency and temperature dependence of complex strontium titanate electrorheological fluids under an alternating electric field", *J. Appl. Phys.*, 83(10): 5522-5524 (1998)
65. Martin, J. E. and Andreson, R. A., "Chain model of electroheology", *J. Chem. Phys.*, 104(12): 4814-4827 (1996)
66. Zhao, X. P. and Duan, X., "A new organic/inorganic hybrid with high electrorheological activity", *Materials Letters*, 54(5-6): 348-351 (2002)
67. Yu, W. C., Shaw, M. T., "Design of anhydrous electrorheological (ER) suspensions based on I2-doped poly(pyridinium salt)", *J. Polym. Sci.:Part B: Polymer Phys.*, 32: 481-489 (1994)
68. Kim, Y.D. and Klingenberg, D.J., "Two Roles of Nonionic Surfactants on the Electrorheological Response", *J. Coll. Interface Sci.*, 183(2): 568-578 (1996)
69. Marshall, L., Zukoski, C.F. and Goodwin, J.W., "Effects of Electric Fields on the Rheology of Non-aqueous Concentrated Suspensions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85(9): 2785-2796 (1989)
70. Melrose, J.R. and Heyes, D.M., "Simulations of electrorheological and particle mixture suspensions: agglomerate and layer structures", *J. Chem. Phys.*, 98(7): 5873-5886 (1993)
71. Adriani, P.M. and Gast, A.P., "A microscopic model of electrorheology", *Phys. Fluid*, 31(10): 2757-2768 (1988)

72. Klingenberg, D.J., Frank, S. and Zukoski, C.F., "The small shear rate response of electrorheological suspensions I. Simulation in the point-dipole limit", *J. Chem. Phys.*, 94(9): 6160-6169 (1991)
73. Chen, Y., Sprecher, A.F. and Conrad, H., "Electrostatic particle-particle interactions in electrorheological fluids", *J. Appl. Phys.*, 70(11): 6796-6803 (1991)
74. Davis, L. C., "Fine-element analysis of particle-particle forces in electrorheological fluids", *Appl. Phys. Lett.*, 60(3): 319-321 (1992)
75. Davis, L. C., "The metal-particle/insulating oil system: an ideal electrorheological fluid" *J. Appl. Phys.*, 73(2): 680-683 (1993)
76. Davis, L. C., "Polarization forces and conductivity effects in electrorheological fluids" *J. Appl. Phys.*, 72(4): 1334-1340 (1992)
77. Bonnecaze, R. T. and Brady, J. F., "Dynamic simulation of an electrorheological fluid", *J. Chem. Phys.*, 96(3): 2183-2202 (1992)
78. Cheng, Z., Russel, W.B. and Chalkin, P.M., "Controlled growth of hard-sphere colloidal crystals", *Nature*, 401(6756): 893-895 (1999)
79. Clercx, H. J. H., Bossis, G., "Static yield stresses and shear moduli in electrorheological fluids", *J. Chem. Phys.*, 103(21): 9426-9437 (1995)
80. Vos, W.L., Megens, M., Kats, C.M. and Bosecke, P., "X-ray diffraction of photonic colloidal single crystals", *Langmuir*, 13(23): 6004-6008 (1997)
81. Miguez, H., Meseguer, F., Lopez, C., Mifsud, A., Moya, J.S. and Vazquez, L., "Evidence of FCC crystallization of SiO₂ nanospheres", *Langmuir*, 13(23): 6009-6011 (1997)
82. Tao, R. and Sun, J.M., "Three-dimensional structure of induced electrorheological solid", *Phys. Rev. Lett.*, 67(3): 398-401 (1991)
83. Chen, T., Zitter, R.N. and Tao, R., "Laser diffraction of the crystalline structure of an electrorheological fluid", *Phys. Rev. Lett.*, 68(16): 2555-2558 (1992)
84. Dassanayake, U., Fraden, S. and Blaaderen, A. van, "Structure of electrorheological fluids", *J. Chem. Phys.*, 112(8): 3851-3858 (2000)
85. Hao, T. and Xu, Y., "Conductive Behaviors of Polymer-Based Electrorheological Fluid under Zero and Oscillatory Mechanical Fields", *J. Coll. Inter. Sci.*, 181(2): 581-588 (1996)
86. Hao, T., "Dynamic-Field-Induced Oscillatory dc Current in Colloidal Crystallite", *J. Phys. Chem.*, 102(1):1-3 (1998)
87. Hao, T., Kawai, A. and Ikazaki, F., "Mechanism of the electrorheological effect: evidence from the conductive, dielectric, and surface characteristics of water-free electrorheological fluids", *Langmuir*, 14(5): 1256-1262 (1998)
88. Felici, N. J., "Interfacial effects and electrorheological forces: criticism of the conduction model", *J. Electrostatics*, 40, 567-572 (1997)

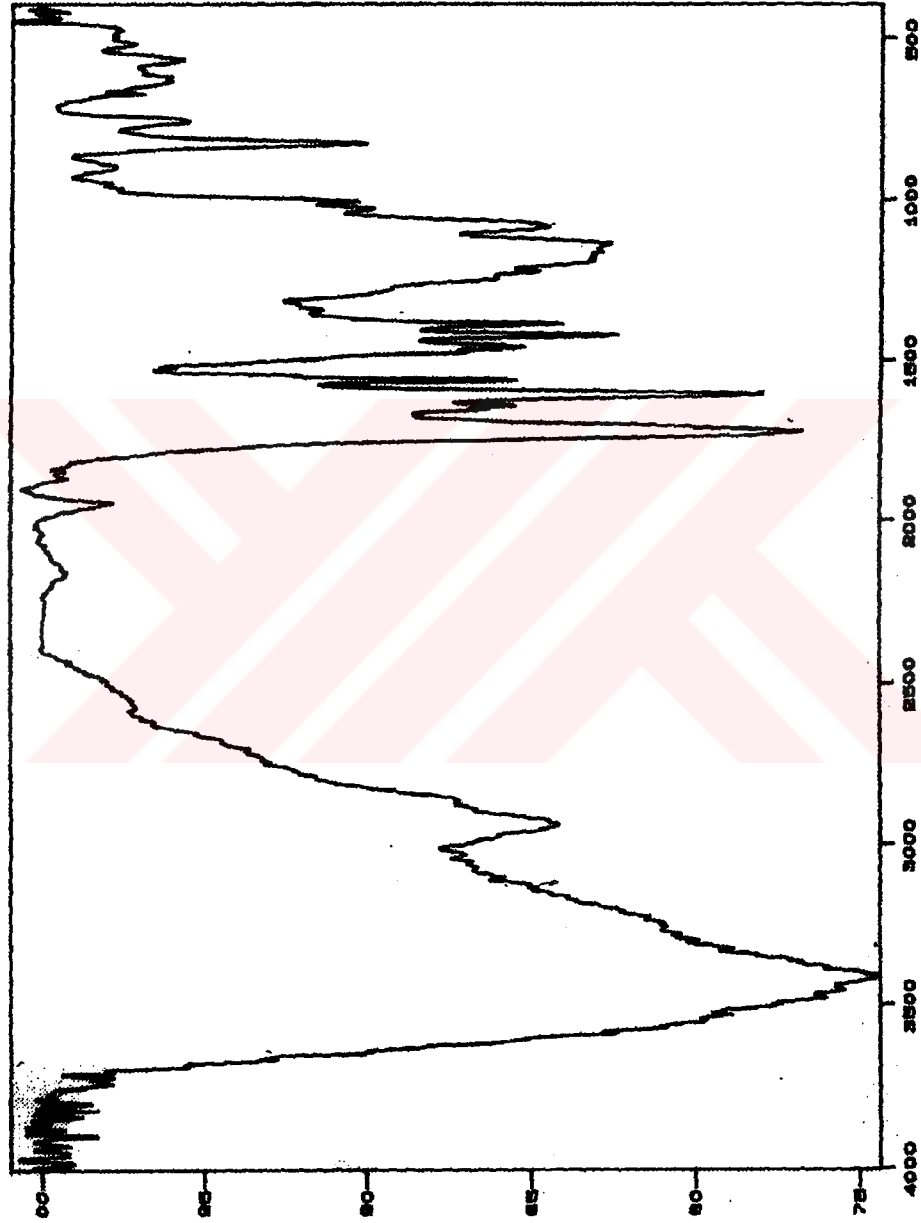
89. Hao, T., Kawai, A. and Ikazaki, F., "Direct Differentiation of the Types of Polarization Responsible for the Electrorheological Effect By a Dielectric Method", *J. Coll. Inter. Sci.*, 239(1): 106-112 (2001)
90. See, H., Tamura, H. and Doi, M., "Role of water capillary forces in electro-rheological fluids", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 26(5): 746-752 (1993)
91. Misono, Y., Yamaguchi, T., Negita, K., "Electrorheological effects in carbon, barium titanate and nickel coated with barium titanate suspensions", *J. Molecular Liquid.*, 90: 333-341 (2001)
92. Whitby, C. P., Scales, P. J., "PAA/PEO comb polymer effects on rheological properties and interparticle forces in aqueous silica suspensions", *J. Coll. Inter. Sci.*, 262(1): 274-281 (2003)
93. Rankin, P.J. and Klingenberg, D.K., "The electrorheology of barium titanate suspensions", *J. Rheol.*, 42(3): 639-656 (1998)
94. Tang, X., Wu, C. and Conrad, H., "On the conductivity model for the electrorheological effect", *J. Rheol.*, 39(5): 1059-1073 (1995)
95. Wu, C. and Conrad, H., "Modified conduction model for the electrorheological effect" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29(12): 3147-3153 (1996)
96. Khusid, B. and Acrivos, A., "Effects of conductivity in electric field-induced aggregation in electrorheological fluids", *Phys. Rev. E*, 52(2): 1669-1693 (1995)
97. See, H., Sakurai, R., Saito, T., Asai, S., Sumita, M., "Relationship between electric current and matrix modulus in electrorheological elastomers", *J. of Electrostatics*, 50(4): 303-312 (2001)
98. Wang, M., Fei, R., "Chatter suppression based on nonlinear vibration characteristic of electrorheological fluids", *Int. J. Machine Tools and Man.*, 39(12):1925-1934 (1999)
99. Hao, T., Kawai, A. and Ikazaki, F., "Dielectric criteria for the electrorheological effect", *Langmuir*, 15(4): 918-921 (1999)
100. Hao, T., Kawai, A. and Ikazaki, F., "Yield stress equation for the electrorheological fluids", *Langmuir*, 16(7): 3058-3066 (2000)
101. Wen, W. and Lu, K., "A primary x-ray investigation of the turning of ferroelectric microspheres contained in electrorheological fluids under a direct current electric field", *Appl. Phys. Lett.*, 68(8): 1046-1047 (1996).
102. Lan, Y., Xu, X., Men, S. and Lu, K., "Orientation of particles in an electrorheological fluid under an electric field", *Phys. Rev. E*, 60(4): 4336-4339 (1999)
103. Wu, C. W., Conrad, H., "Negative electrorheological effect and electrical properties of a Teflon/silicone oil suspension", *J. Rheology*, 41(2): 267-281 (1997)
104. Hao, T., "The role of the dielectric loss of dispersed material in the electrorheological effect", *Appl. Phys. Lett.*, 70(15): 1956-1958 (1997)

105. Hao, T., Yu, H. and Xu, Y., "The Conductivity Confined Temperature Dependence of Water-Free Electrorheological Fluids", *J. Colloid Interface Sci.*, 184(2): 542-549 (1996)
106. Goonon, P. and Foulc, J.-N., "Temperature dependence of particle-particle interactions in electrorheological fluids", *J. Appl. Phys.*, 87(7): 3563-3566 (2000)
107. Ying, Z. G., Zhu, Z. Q., "A stochastic optimal semi-active control strategy for ER/MR dampers", *J. Sound Vib.*, 259(1):45-62 (2003)
108. Papadopoulos, C. A., "Brakes and clutches using ER fluids", *Mechatronics*, (8) 719-726 (1998)
109. Choi, S. B., Cueong, C. C., Kim, G. W., "Feedback control of tension in a moving tape using an ER brake actuator", *Mechatronics*, 7, 53-66 (1997)
110. Park, W. C., Choi, S. B., Suh, M. S., "Material characteristics of an ER fluid and its influence on damping forces of an ER damper Part I: material characteristics", *Materials and Design*, 20, 317-323 (1999)
111. Dlodlo, Z. B., Brookfield, D. J., "Compensator-based position control of an electrorheological actuator", *Mechatronics*, 9, 895-917 (1999)
112. Yang, F., Kao, I., "Analysis of fluid flow and deflection for pressure-balanced MEMS diaphragm valves", *Sensors and Actuators*, 79, 13-21 (2000)
113. Whittle, M., Atkin, R. J., Bullough, W. A., "Fluid dynamic limitations on the performance of an electrorheological clutch", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 57, 61-81 (1995)
114. Vance, J. M. and Ying, D., "Experimental measurements of actively controlled bearing damping with an electrorheological fluid", *J. Eng. Gas Turb. Power*, 122(2): 337-344 (2000)
115. Xu, Y. L., Qu, W.L. and Ko, J.M., "Seismic response control of frame structures using magnetorheological/electrorheological dampers", *Earthquake Eng. Struct. Dyn.*, 29(5): 557-575 (2000)
116. Qi, M. and Shaw, M. T., "Sedimentation-resistant electrorheological fluids based on PVAL-coated microballoons", *J. Appl. Polym. Sci.*, 65(3): 539-547 (1997)
117. Choi, H. J., Cho, M. S., To, K., "Electrorheological and dielectric characteristics of semiconductive polyaniline-silicone oil suspensions", *Physica A*, 254, 272-279 (1998)
118. Yavuz, M., Ünal, H. İ., "Synthesis, characterization, and partial hydrolysis of polyisoprene-co-poly(tert-butyl methacrylate) and electrorheological properties of its suspensions", *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, (2003, Baskıda).
119. Yılmaz, H., "Poli(2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asit)'in sentezi, karakterizasyonu ve elektoreolojik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, 84 (1999)

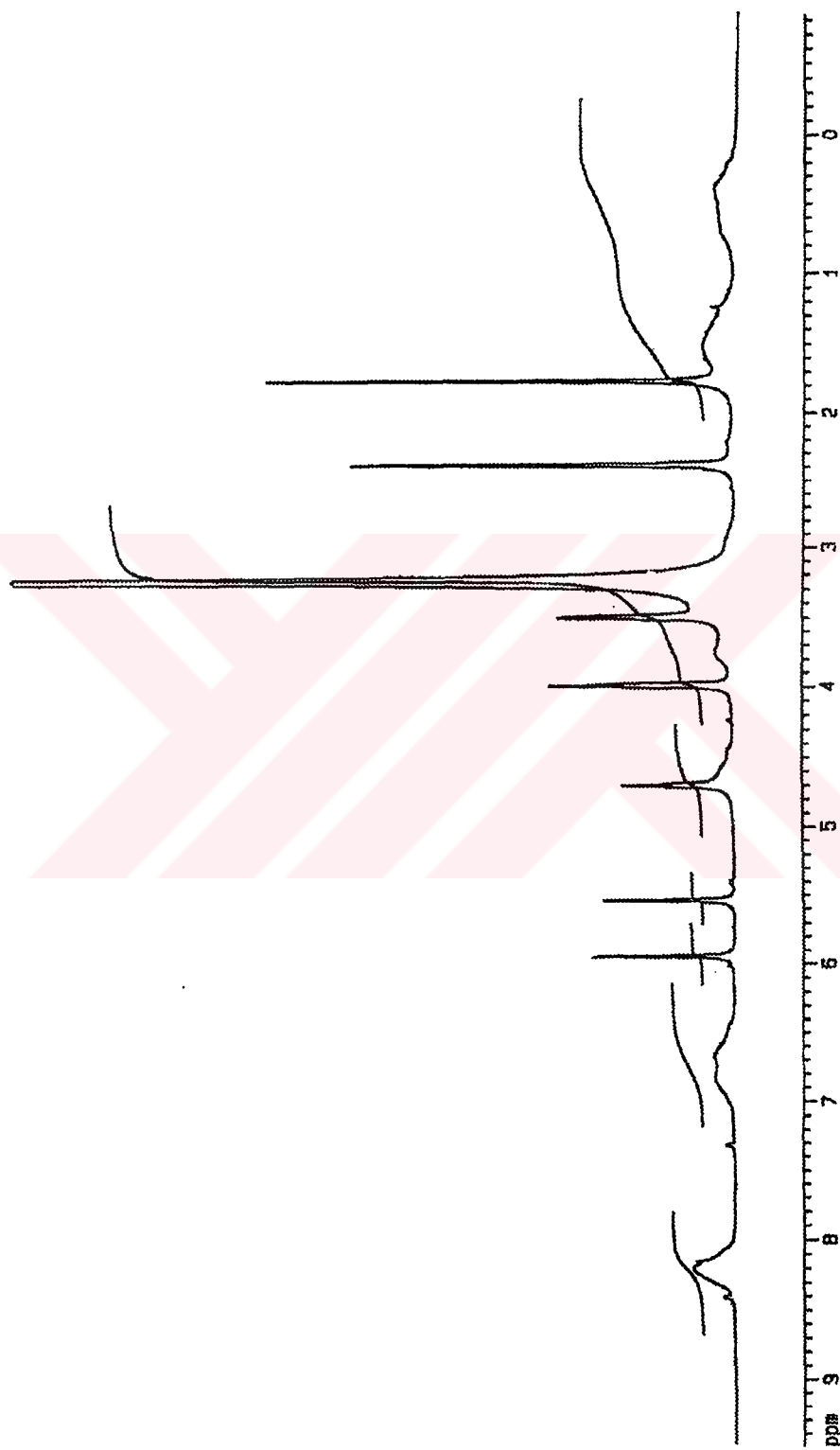
120. Yanju, L., Hejun, D. and Dianfu, W., "ER fluid based on inorganic/polymer blend particles and its adaptive viscoelastic properties", *Colloid And Surfaces*, 189, 203-210 (2001)
121. Yılmaz, H., Ünal, H. İ., Yavuz, M., Arık, H., "Diyatomit ve Diyatomit/poliakrilonitril kompozitlerinden hazırlanan süspansiyonların elektoreolojik özelliklerinin incelenmesi", *G.Ü. Fen Bil. Dergisi*, 16(3), 473-482 (2003)
122. Tsukiji, T.; Tanabe, S., "ER Effect of Liquid Crystal Flowing Between Two Parallel-Plate Electrodes". *Int. J. Mod. Phys. B: Con. Mat. Phys.*, 16, 2569-2575 (2002)
123. Yin, J. B., Zhao, X. P., "Electrorheological fluids based on glycerol-activated titania gel particles and silicone oil with high yield strength", *J. Coll. Inter. Sci.*, 257: 228-236 (2003).
124. Atten, P., Foulc, J-N. and Felici, N., "Macroscopic model of interaction between particles in an electrorheological fluid", *J. of Electrostatics*, 33(1): 103-112 (1994)
125. Chin, B. D., Lee, Y. S. and Park, O. O., "Effects of Conductivity and Dielectric Behaviors on the Electrorheological Response of a Semiconductive Poly(p-phenylene) Suspension", *J. Coll. Inter. Sci.*, 201, 172-179 (1998)
126. Wu S., and Shen, J., "Electrorheological properties of chitin suspensions", *J. Appl. Polymer Sci.*, 60:2159-2164 (1996)
127. Otsubo, Y. and Edamura K., "Relation Creep behavior of electrorheological fluids; The Society of Rheology", *J. Rheology*, 38(6):1721-1733 (1994)
128. Xie, H., Guan, J. and Guo, J., "Three ways to improve electrorheological properties of polyaniline-based suspensions", *J. Appl. Polym. Sci.*, 64(8):1641-1647 (1997)
129. Ünal, H. İ., Yavuz, M., and Yılmaz, H., "Sepiyolit süspansiyonların elektoreolojik özelliklerinin incelenmesi", *G. Ü. Fen Bil. Dergisi*, 14(3): 999-1006 (2001)
130. Tanaka, K., Oiwa, Y., "Shear Thinning and Electro-Rheological Effect for Neat Liquid Crystalline Polysiloxane in the Vicinity of Isotropic-Liquid Crystalline Phase Transition", *Polymer Journal*, 30(3):171-176 (1998)
131. Otsubo, Y. and Edamura K., "Electric effects on the rheology of insulating oils in electrodes with flocked fabric", *Rheol. Acta*, 38:137-144 (1999)
132. Ünal, H. İ., Yılmaz, H., "Electrorheological properties of poly(lithium-2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid) suspensions", *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 1107-1112 (2002)
133. Kuramoto, N., Takahashi, Y., Nagai, K., Koyama, K., "Electrorheological properties of poly(o-anisidine) and poly(o-anisidine)-coated silica suspensions", *Reactive Func. Polym.*, 30, 367-373 (1996)

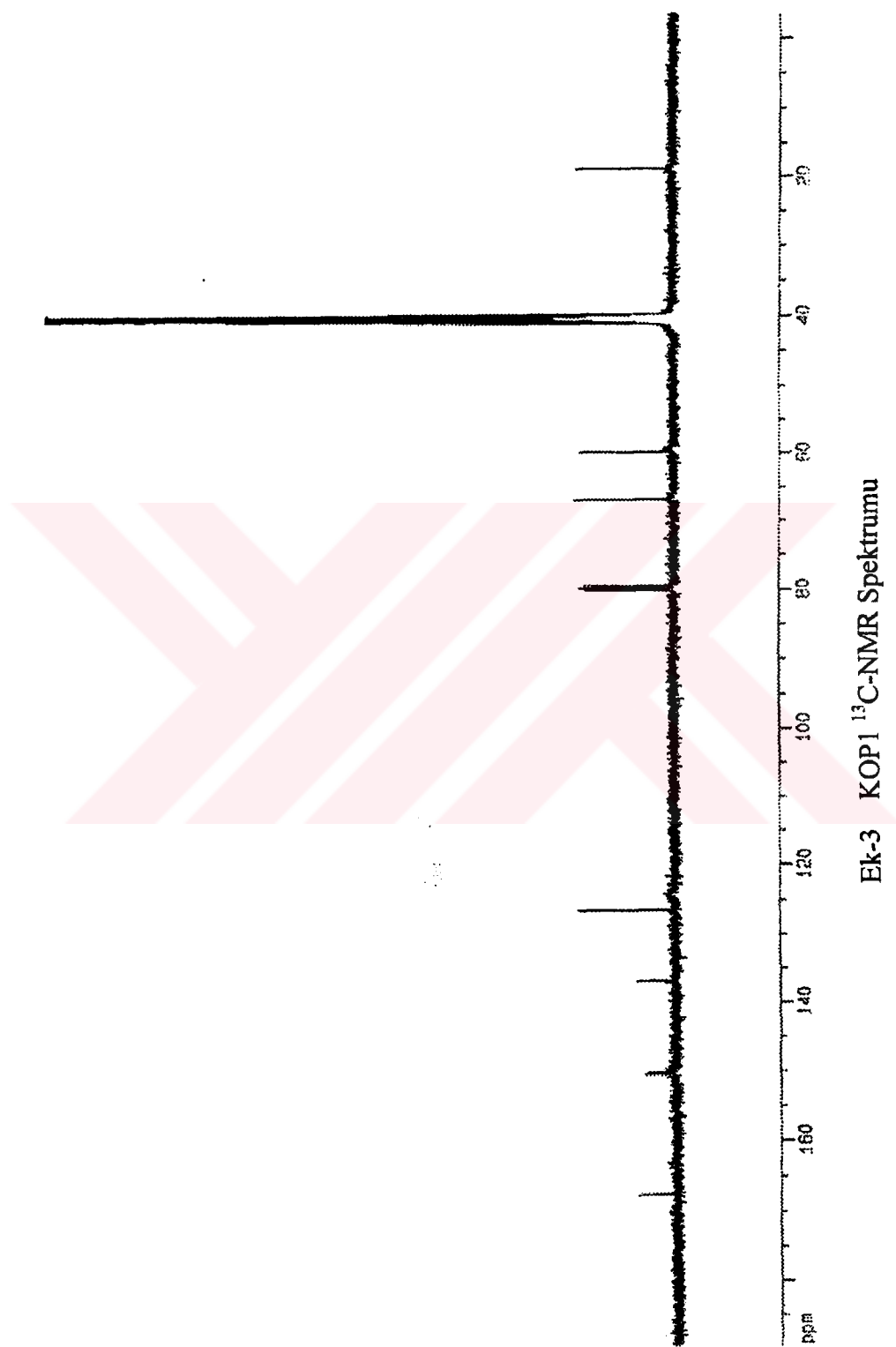
134. Şahin, D., Sari, B., and Ünal, H. İ., "An investigation of some parameters on electrorheological properties of polypyrrole suspensions", *Turk. J. Chem.*, 26, 113-124 (2002)
135. Chiang Y. C. and Jamieson A. M., "Electrorheological determination of the Leslie viscosity coefficient (η_2) of a main-chain liquid crystal polymer in a nematic solvent" *Rheol. Acta*, 38, 268-273 (1999)
136. Webb, N., "Electrorheological fluids", *Chem. in Britain*, April, 338-340 (1990)
137. Yavuz, M., Ünal, H. İ., and Yıldırım, Y., "Electrorheological properties of suspensions prepared from polystyrene-block-polyisoprene copolymer", *Turk. J. Chem.*, 25, 19-32 (2001)
138. Lan, Y., Xu, X., Men, S. And Lu, K., "The conductivity dependence of the shear stress in electrorheological fluids", *Appl. Phys. Lett.*, 73 (20): 2908-2910 (1998)
139. Wen, W., Lu, K., "Frequency dependence of metal-particle/insulating oil electrorheological fluids", *Appl. Phys. Lett.*, 67(15): 2147-2148 (1995)

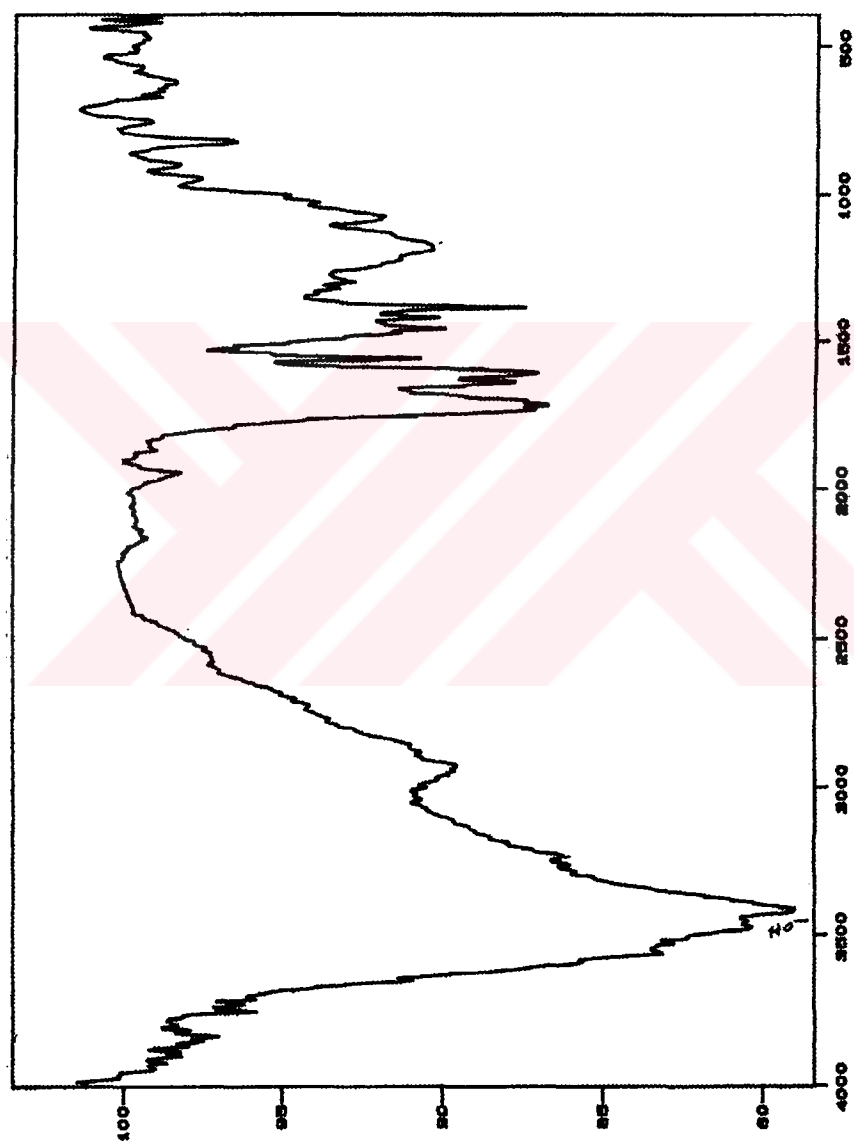
EKLER



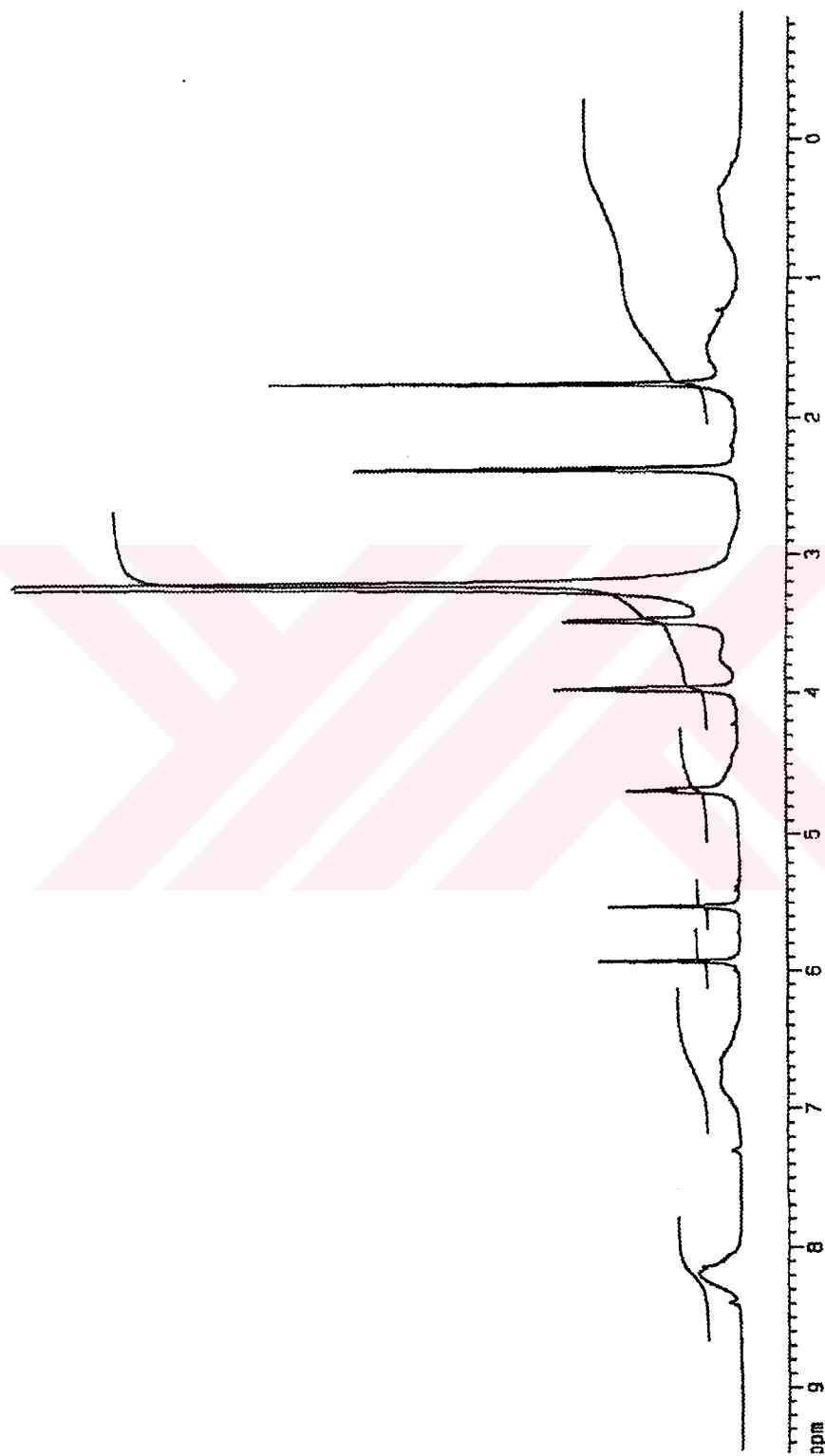
Ek-1 KOP1 IR spektrumu

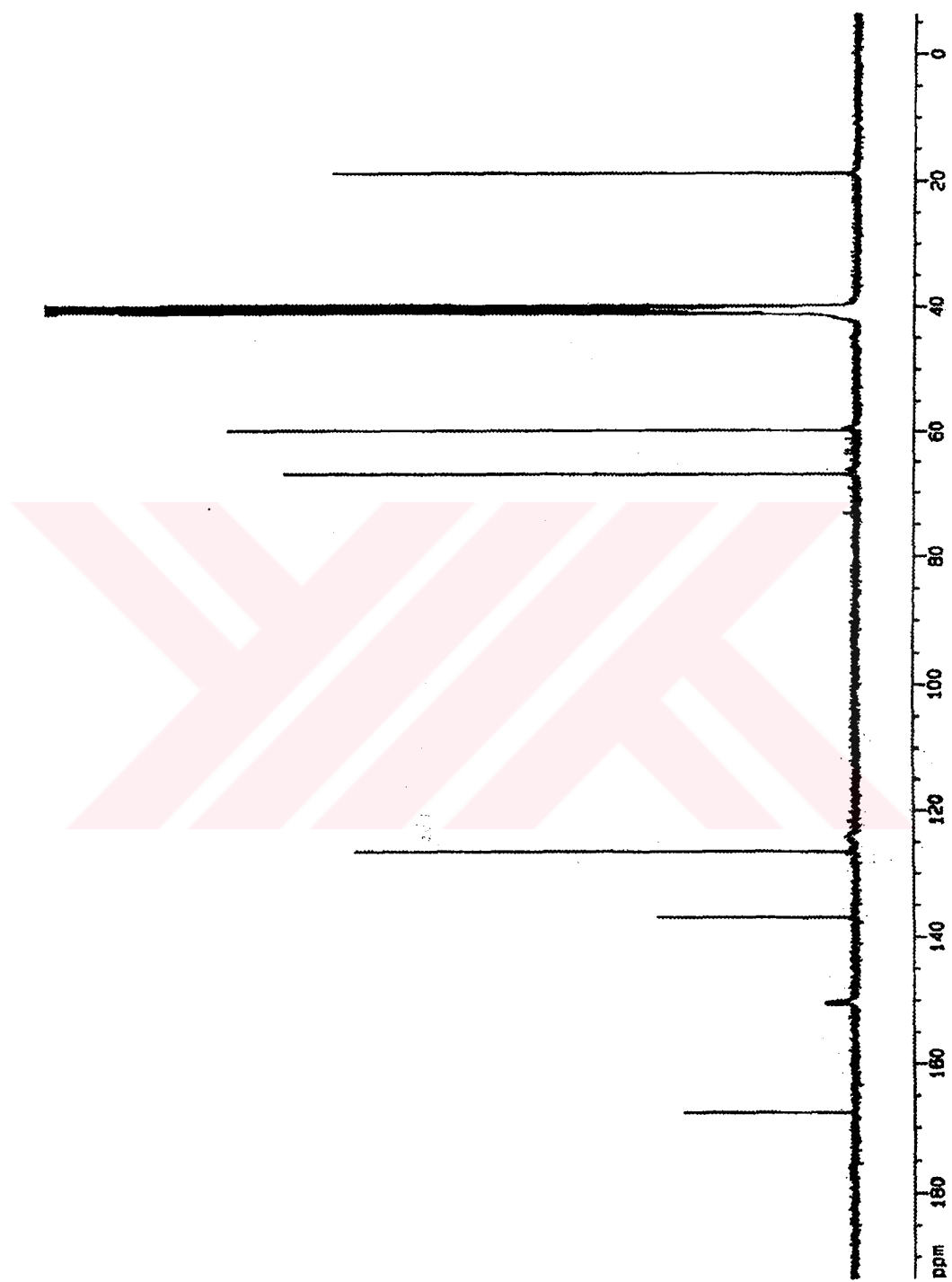
Ek-2 KOP1 ^1H -NMR Spektrum

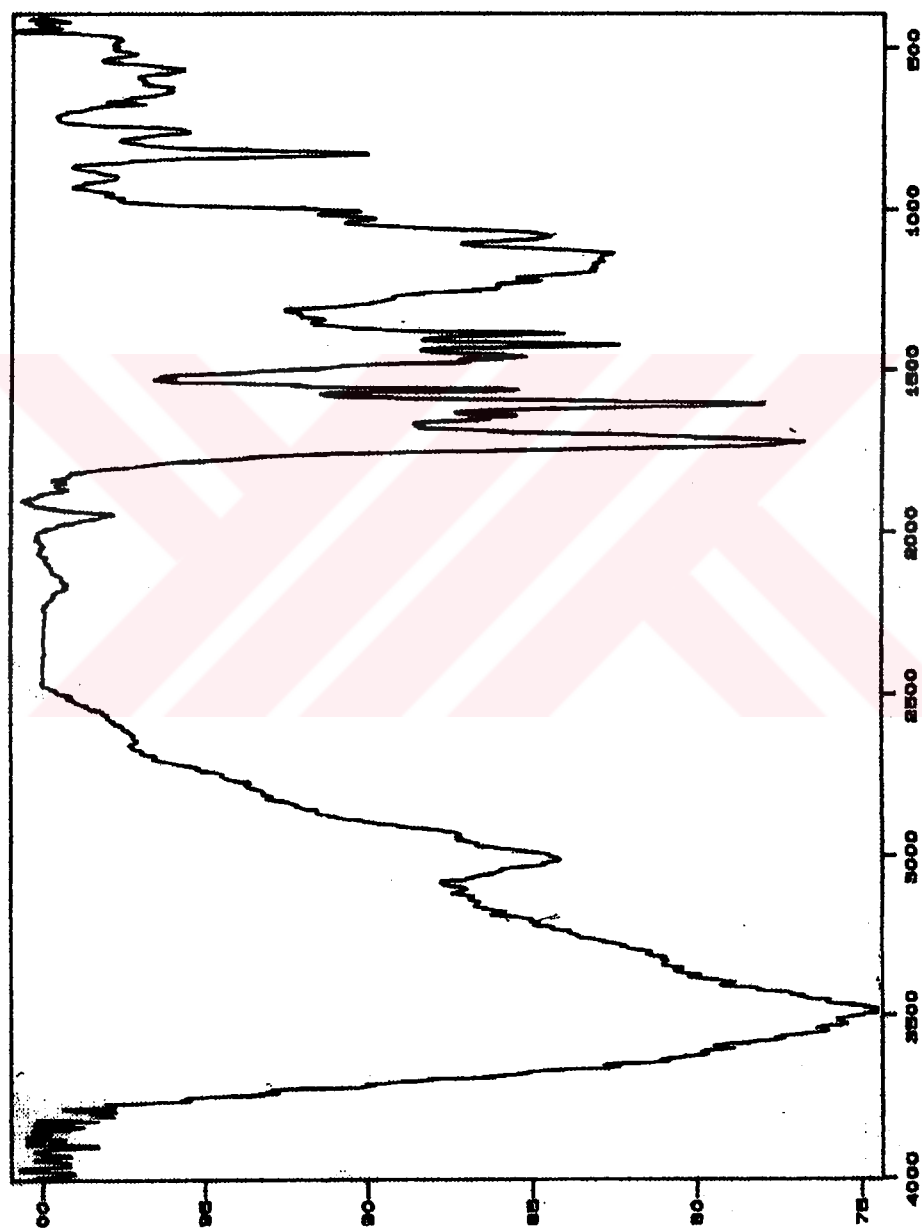




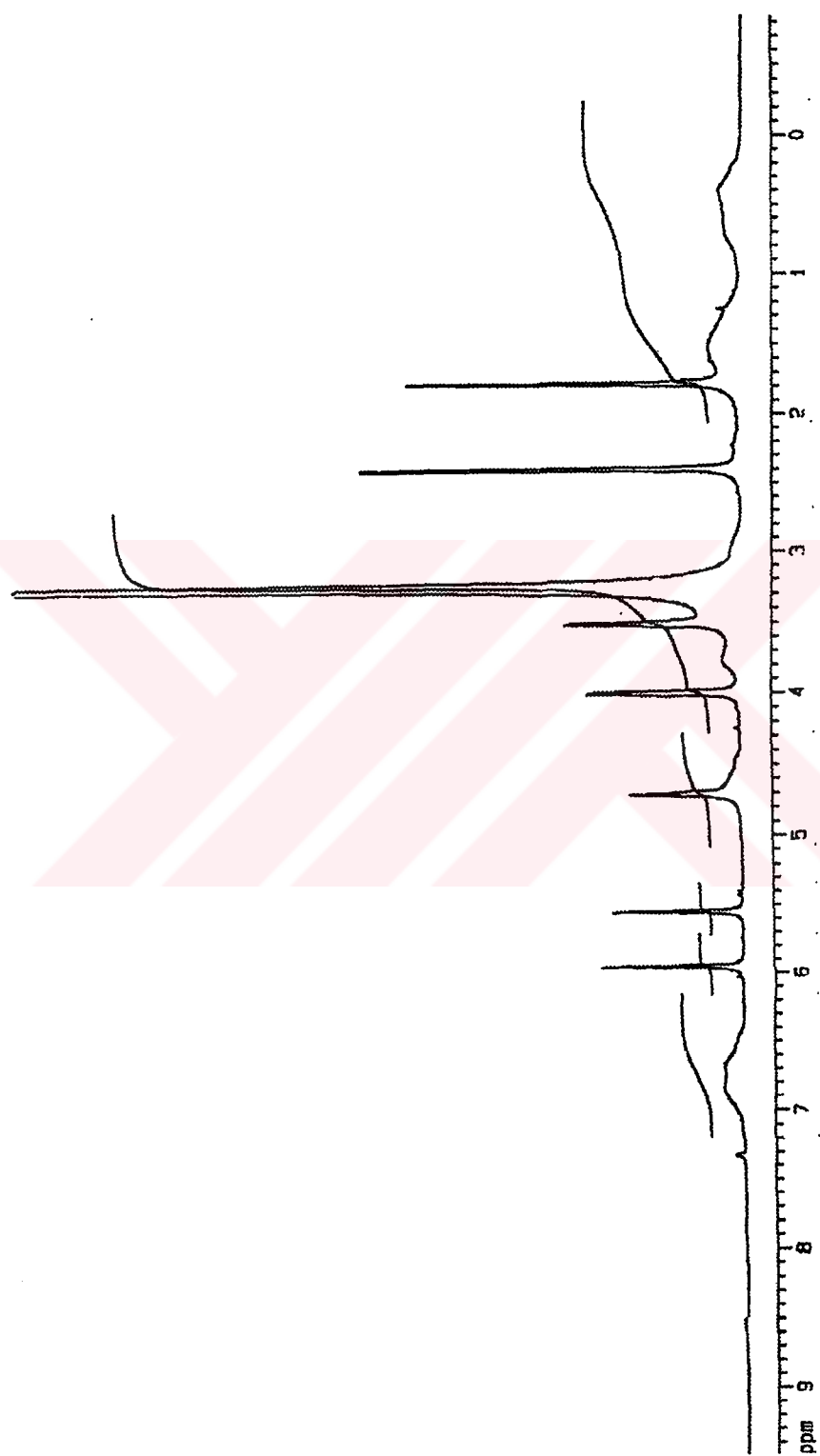
Ek-4 KOP2 IR spektrumu

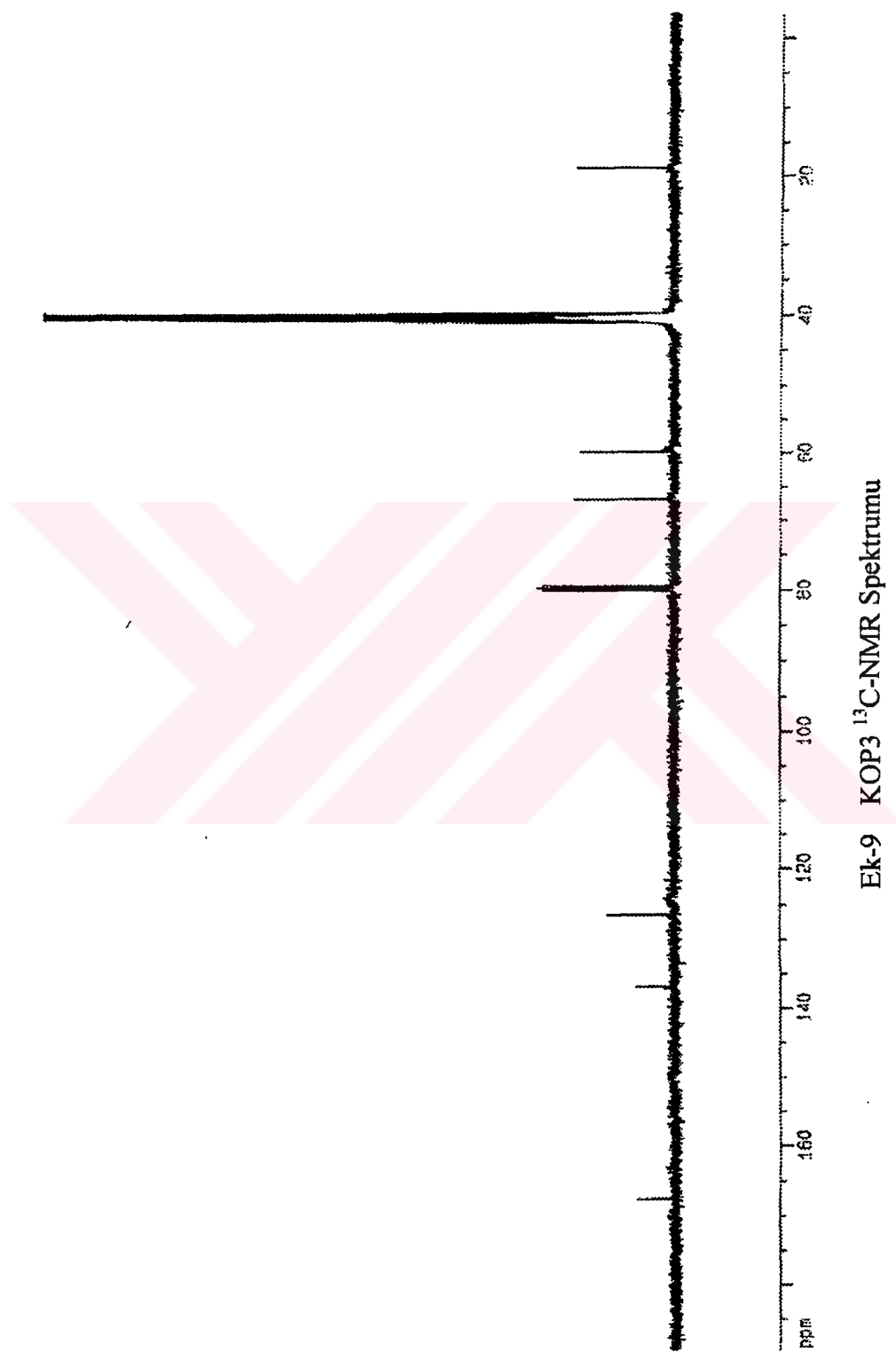
Ek-5 KOP2 ^1H -NMR Spektrumu

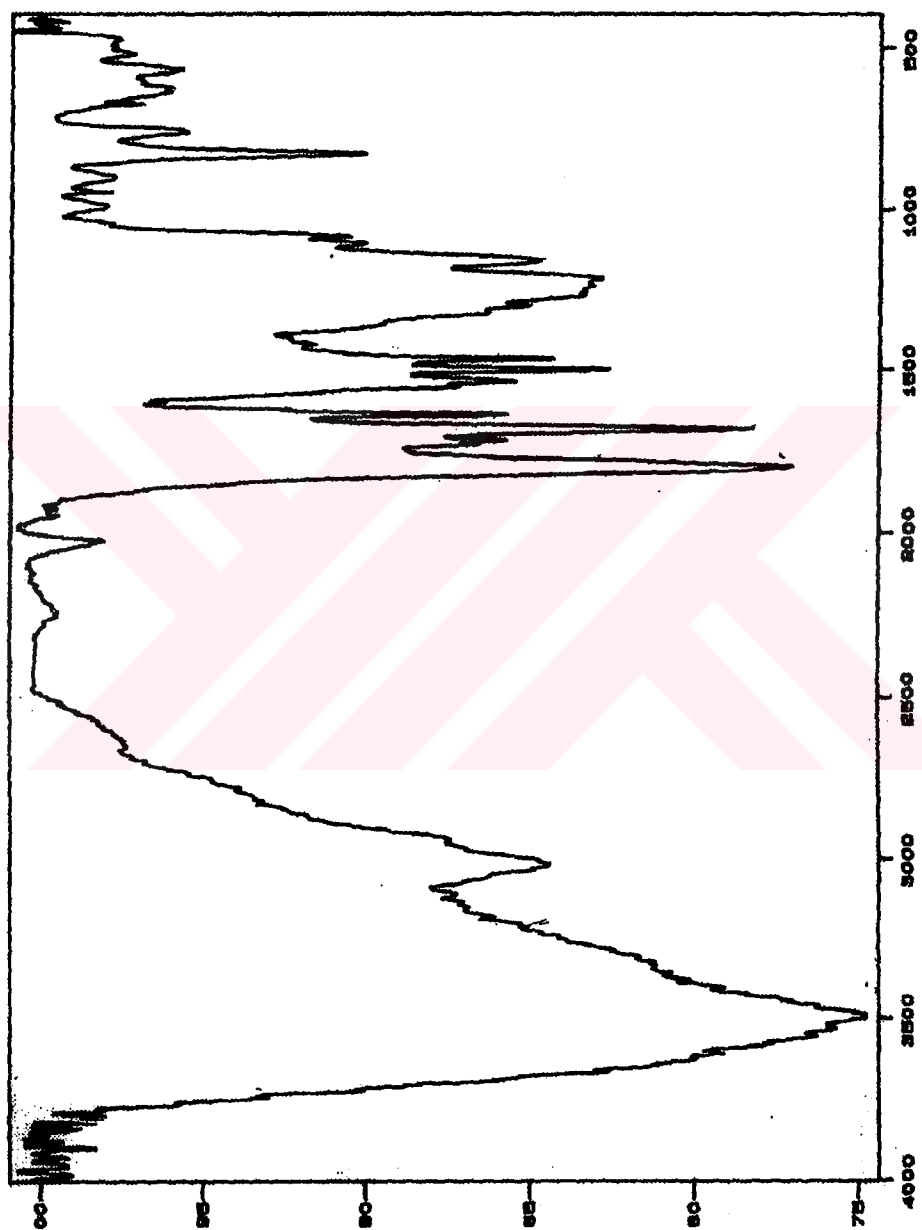
Ek-6 KOP2 ^{13}C -NMR Spektrum



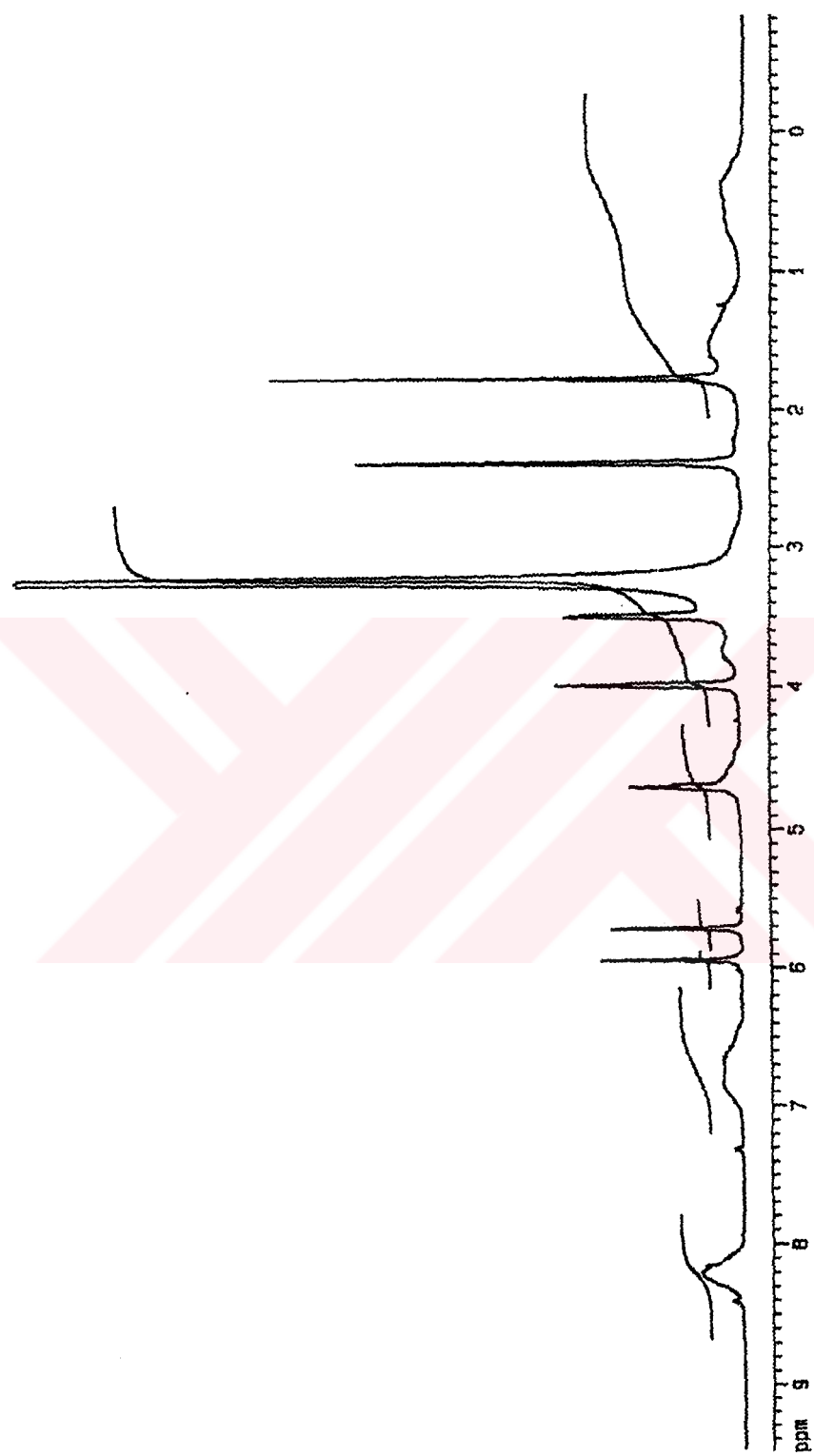
Ek-7 KOP3 IR spektrum

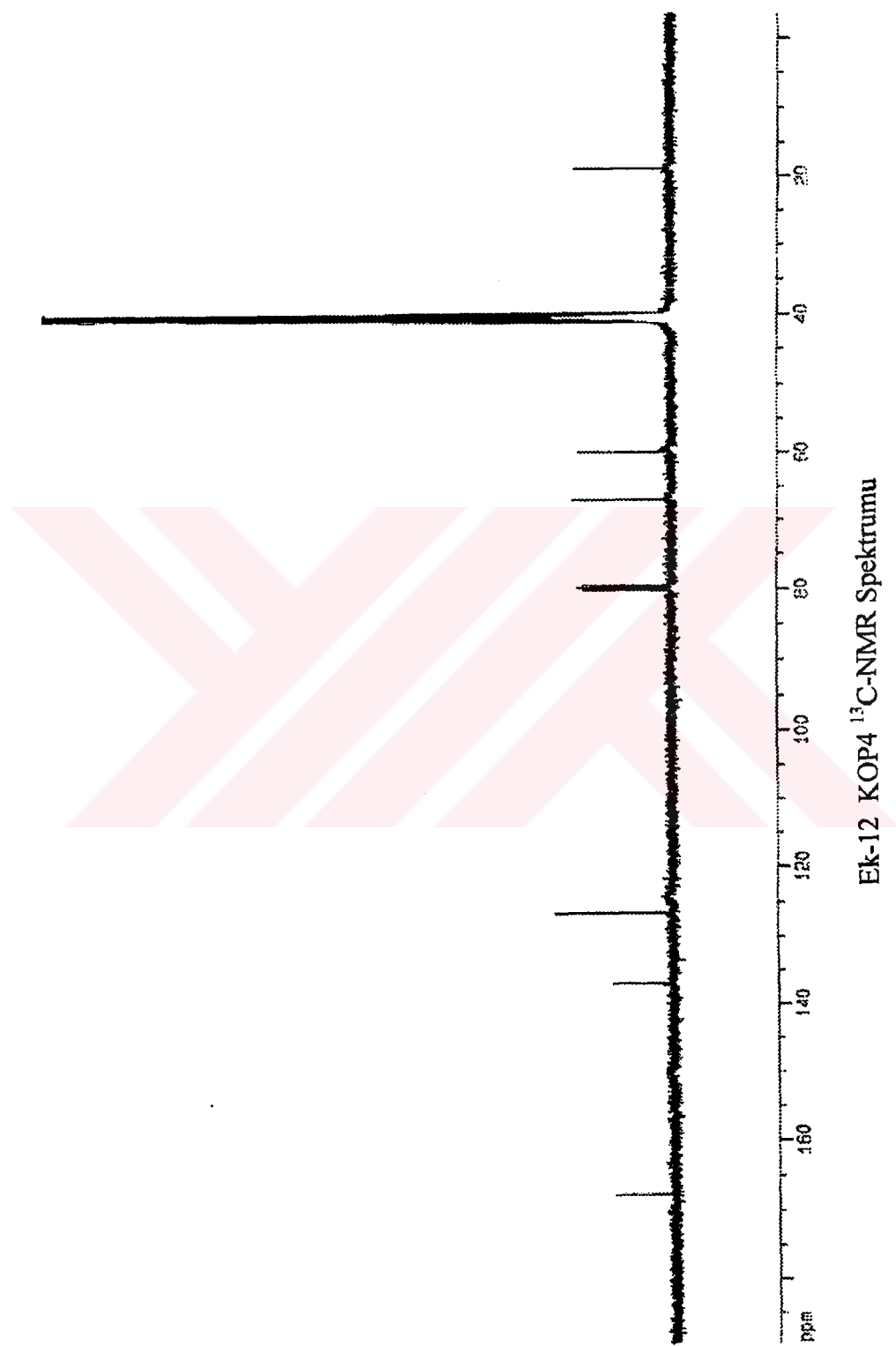
Ek-8 KOP3 ^1H -NMR Spektrum

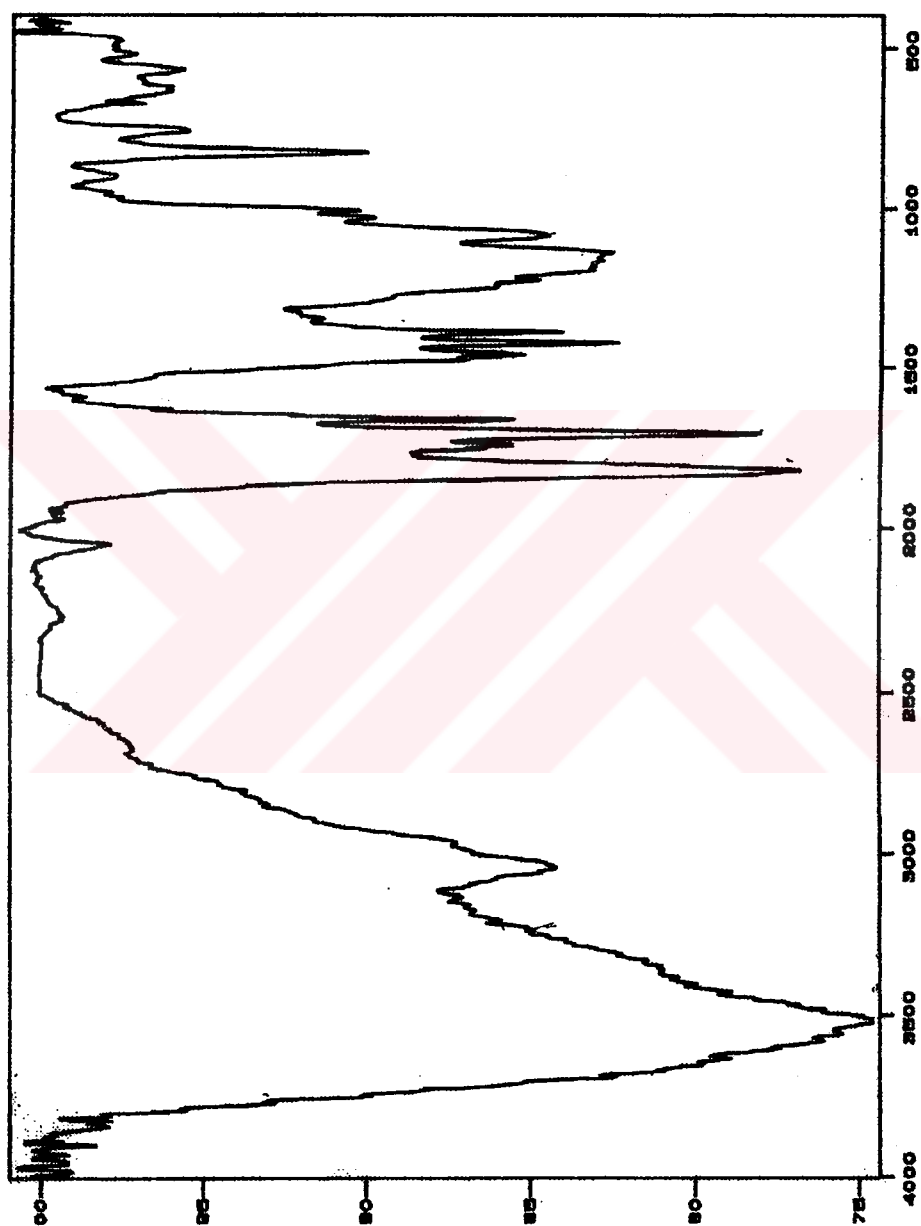




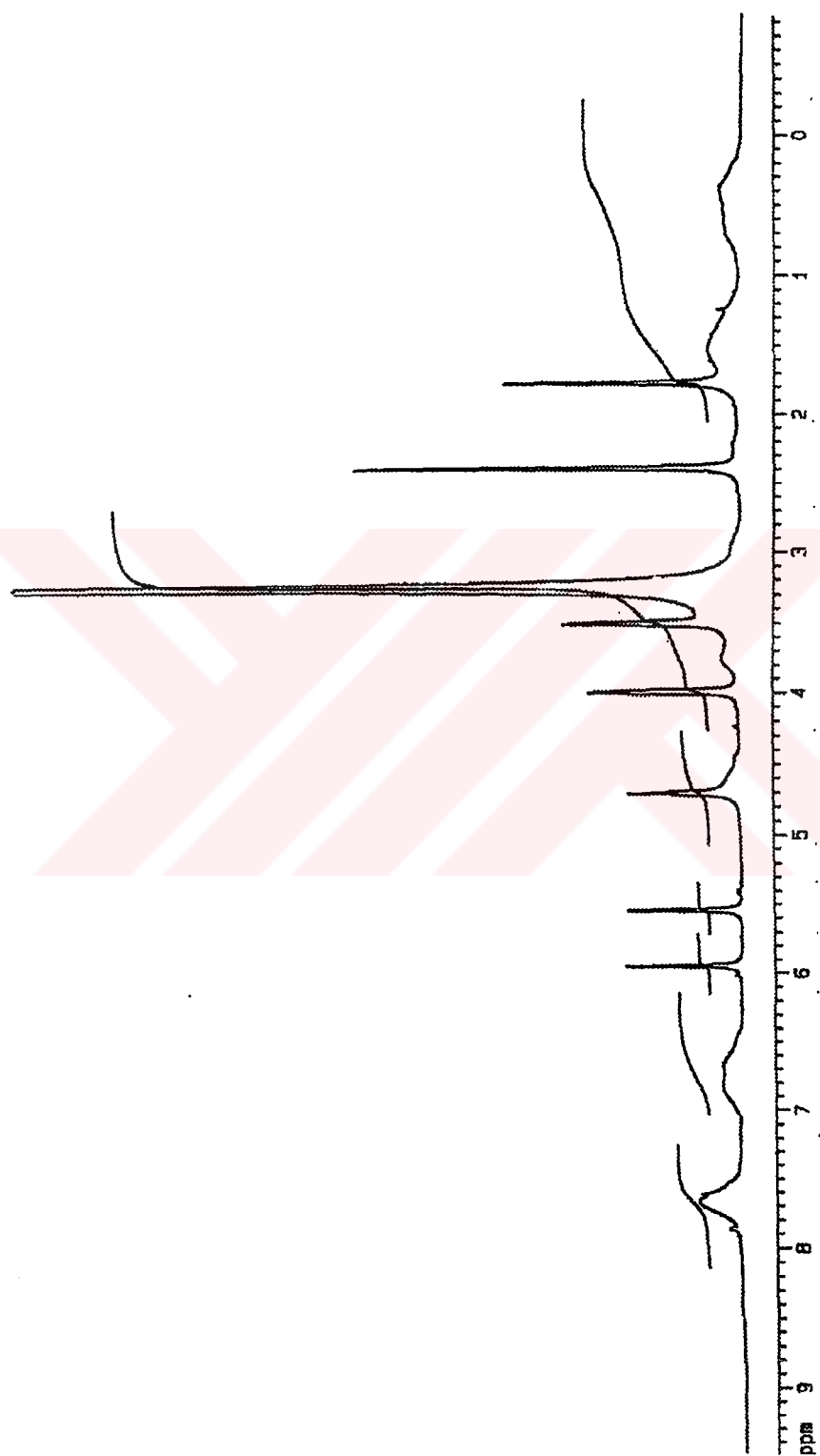
Ek-10 KOP4 IR spektrumu

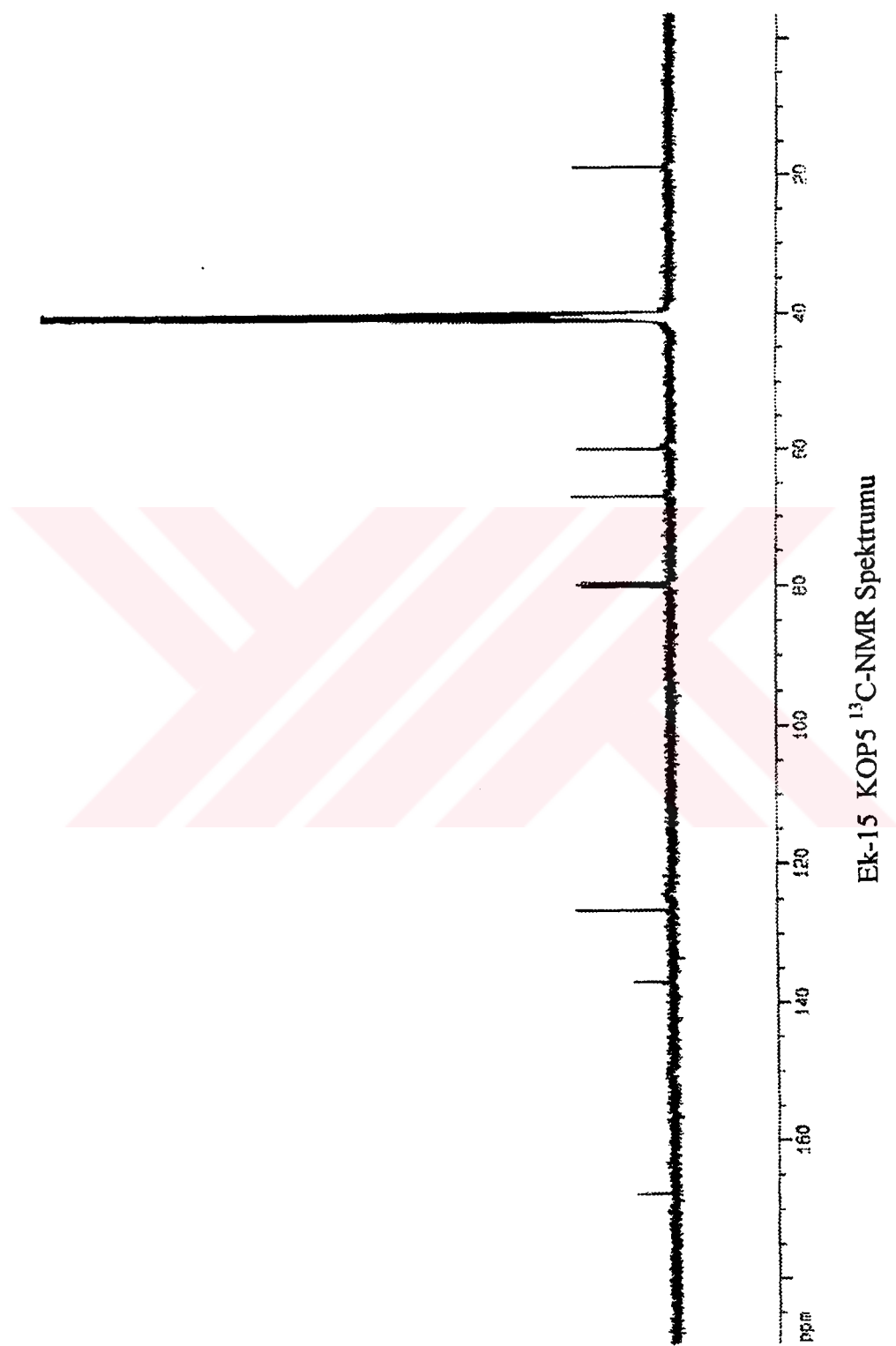
Ek-11 KOP4 ^1H -NMR Spektrum

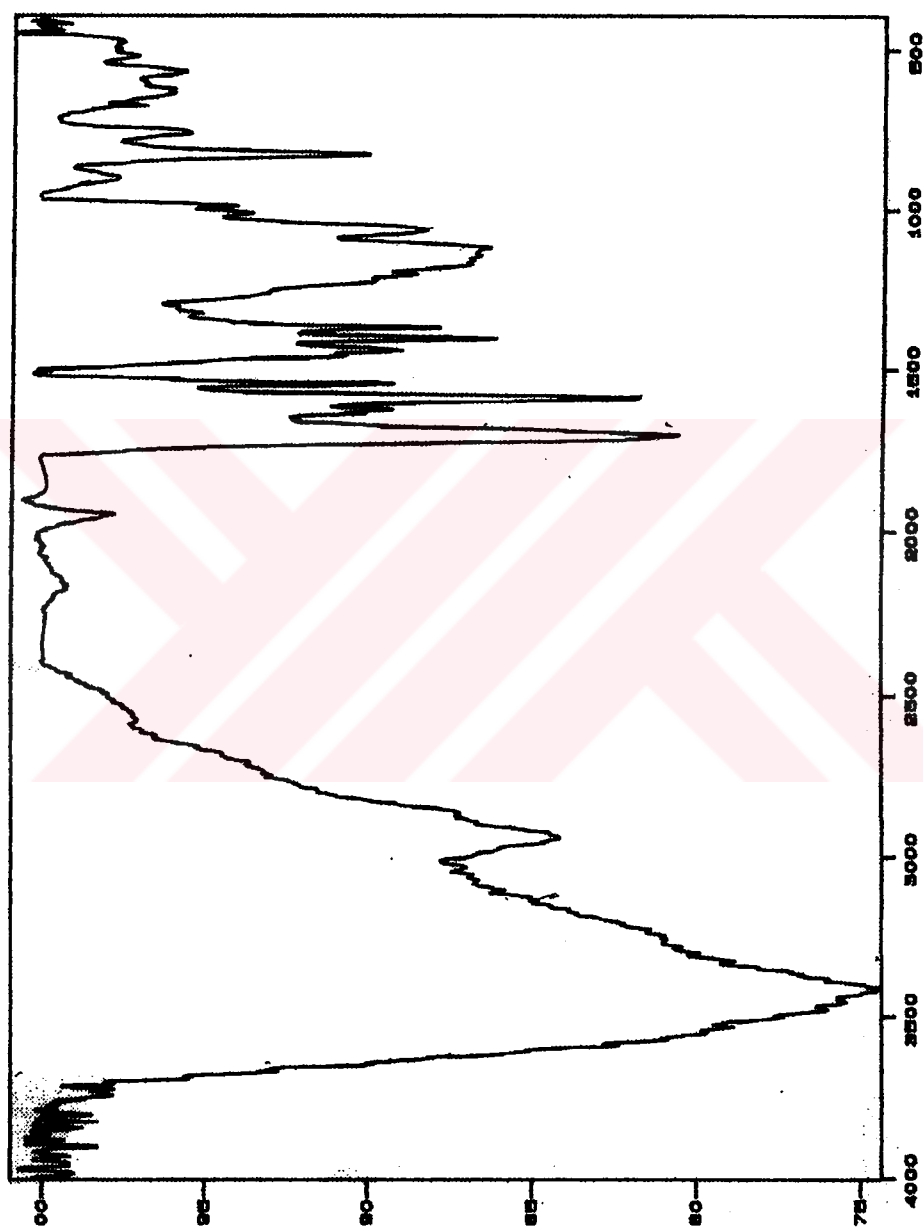




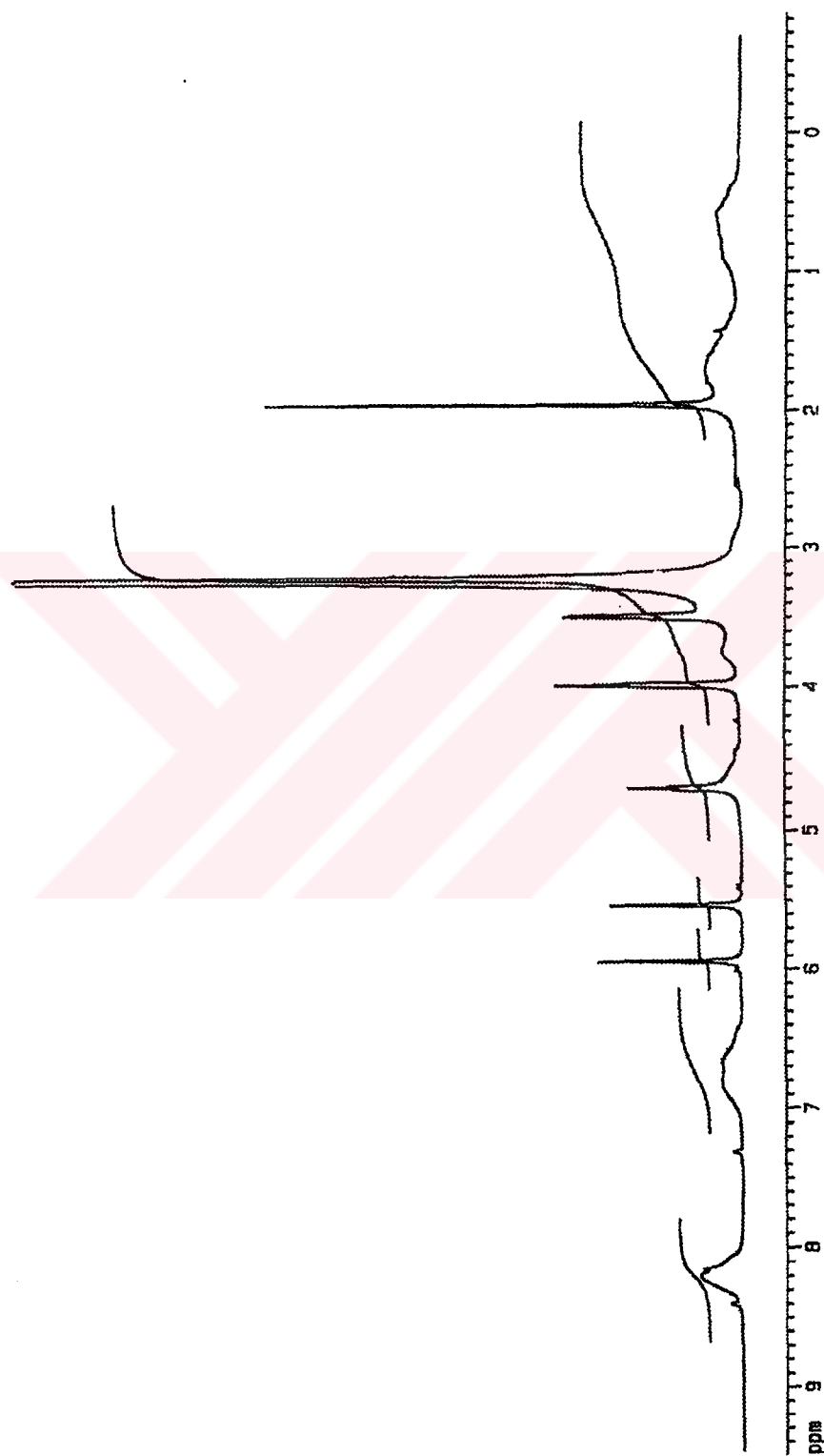
Ek-13 KOP5 IR spektrumu

Ek-14 KOP5 ^1H -NMR Spektrum

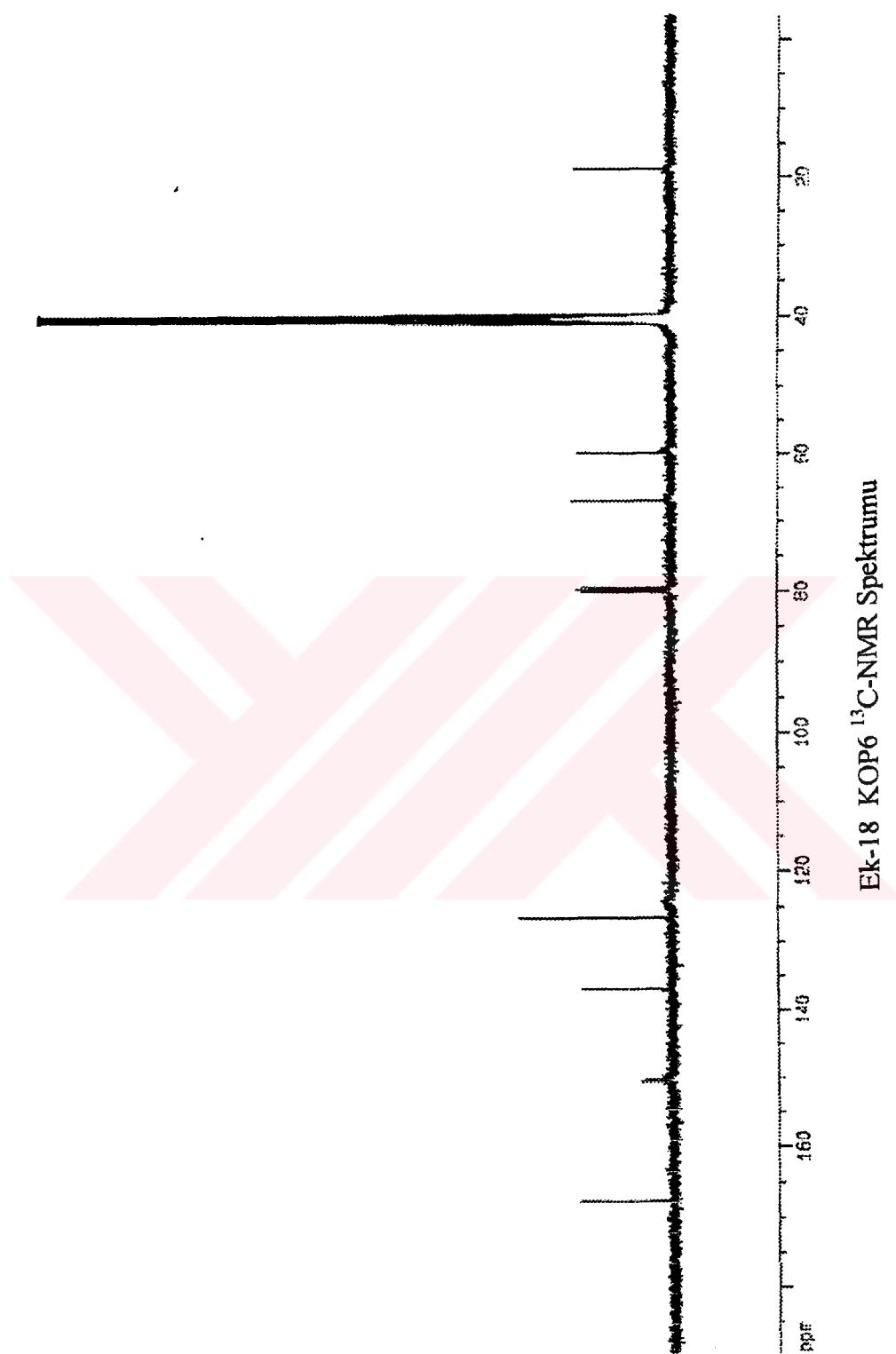




Ek-16 KOP6 IR spektrumu



Ek-17 KOP6 ^1H -NMR Spektrum



ÖZGEÇMİŞ

Bu doktora tezini hazırlayan Haşim YILMAZ 1974 yılında Diyarbakır'ın Çermik ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini Çermik'te, Orta öğrenimini ise Diyarbakır'da tamamladı. 1992 yılında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi bölümünde Lisans eğitimine başladı ve 1996'da mezun oldu. Aynı yıl Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Şubat 1997'de Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans çalışmasına başladı ve Şubat 1999'da yüksek lisans derecesi aldı. Yine Şubat 1999'da Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora programına başladı ve Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne doktora çalışmalarını yürütmek üzere görevlendirildi. Evlidir, ingilizce bilir.

