

**POLİİNDOL/TiO₂ HİBRİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

BEKİR ŞAHAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2011
ANKARA**

Bekir ŞAHAN tarafından hazırlanan “POLİİNDOL/TiO₂ HİBRİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

.....

Tez Danışmanı, Fizikokimya Anabilim Dalı

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

.....

.....

.....

.....

.....

Tarih ... / ... / 2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Bekir ŞAHAN

**POLİİNDOL/TiO₂ HİBRİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Bekir ŞAHAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2011**

ÖZET

Bu çalışmada, ilk aşamada FeCl₃ yükseltgen tuzu kullanılarak poliindol (PIN) ve sodyum dodesil sulfonat yüzey aktif madde varlığında (%1,98 NaDS) poliindol (SPIN) sentezlendi. İkinci aşamada; ilk olarak iki farklı yüzdede PIN içeren K1 [PIN(77,3)/TiO₂(22,7)] ve K2 [PIN(91,7)/TiO₂(8,3)] hibrit nanokompozitleri sentezlendi. Daha sonra yine iki farklı yüzdede PIN ve yüzey aktif madde (NaDS) içeren SK1 [NaDS(19,8)/PIN(60,4)/TiO₂(19,8)] ve SK2 [NaDS(24)/PIN(68,2)/TiO₂(7,8)] hibrit nanokompozitleri sentezlendi. Sentezlenen numuneler bilyalı değirmende öğütüldü ve karakterizasyonlar için hazır hale getirildi. TiO₂ ve hazırlanan tüm numunelerin (PIN, SPIN, K1, K2, SK1, SK2) dinamik ışık saçılımı ile tanecik boyutları ölçüldü. Numunelerin manyetik duyarlılıkları belirlenerek iletkenliğin TiO₂ dışındaki malzemelerde polaronlar üzerinden yürüdüğü belirlendi. Sentezlenen numunelerin bileşimleri element analizi ile belirlendi. Numunelerden pelletler hazırlanarak yoğunluk, iletkenlik, dielektrik sabiti ölçümleri gerçekleştirildi. Ardından, FTIR spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA), X-ışınları kırınımı (X-RD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edildi. Karakterizasyon sonuçlarından homopolimerlerin ve hibrit nanokompozitlerin başarıyla sentezlendiği anlaşıldı. TiO₂, PIN, SPIN, K1,

K2, SK1 ve SK2 numunelerin silikon yağı (SO) içerisinde bir seri hacim kesrinde ($\phi = \%5-25$, V/V, TiO_2 için $\phi = \%5-15$) süspansiyonları hazırlandı. Bu süspansiyonların çökelme kararlılığı oranları (ÇKO) tespit edildi. Tüm numunelerin elektrokinetik özellikleri zeta potansiyeli ölçümleri ile çeşitli ortamlarda belirlendi. Elektroeometre ile yapılan deneylerde numunelerin uygulanan dış elektrik alan kuvveti altında viskozitelerinin artış gösterdiği ve elektroeolojik (ER) aktif oldukları belirlendi. Süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine dağılan fazın hacim kesri, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklığın etkileri araştırıldı. Numunelerde, Newtonian olmayan kayma incelmesi türünden reolojik davranış gözlemlendi. Ayrıca süspansiyonlara sürünme-geri kazanım testleri uygulandı ve tersinir viskoelastik deformasyon gösterdikleri belirlendi. Son olarak ta TiO_2/SO süspansiyonların $E = 1 \text{ kV}/6 \text{ mm}$ altında otomobil amortisöründe titreşim sönümlleme çalışmaları gerçekleştirildi. Bu süspansiyonun akıllı bir malzeme gibi davranarak otomobil amortisörünün titreşim sönümlleme yeteneğini artırdığı ve endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceği sonucuna varıldı.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : Poliindol, titanyum dioksit, nanokompozitler, yüzey aktif madde, elektroeolojik akışkanlar, sürünme testleri, zeta potansiyeli
Sayfa Adedi : 146
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTORRHEOLOGICAL
PROPERTIES OF POLYINDOLE/TiO₂ HYBRID NANOCOMPOSITES**

(M.Sc. Thesis)

Bekir ŞAHAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2011

ABSTRACT

In this study, firstly synthesis of polyindole (PIN) was carried out without and with the presence of a sodium sulfonate surfactant (1.98 wt.%, NaDS), (SPIN), using FeCl₃ as an oxidizing agent. Secondly, PIN/TiO₂ nanocomposites with two different PIN contents which are K1 [PIN(77.3)/TiO₂(22.7)] and K2 [PIN(91.7)/TiO₂(8.3)] were synthesized. Then, two more hibrid nanocomposites were synthesised having varying amount of PIN and NaDS coded as SK1 [NaDS(19.8)/PIN(60.4)/TiO₂(19.8)] and SK2 [NaDS(24)/PIN(68.2)/TiO₂(7.8)]. The synthesised materials were ground milled and subjected to various characterizations. The samples of TiO₂, PIN, SPIN, K1, K2, SK1 and SK2 were subjected to particle size measurements by dynamic light scattering. Magnetic susceptibility measurements of the materials revealed that the conductivities were polaron in nature except TiO₂. Compositions of the nanocomposites were determined with elemental analysis. Pellets were prepared from the materials and densities, conductivities and dielectric constants determined. Further the following characterization techniques were applied to the materials namely: FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Characterization results revealed that the successful preparation of the homopolymers and the hybrid nanocomposites. A series of

volume fractions ($\phi = 15\text{V/V}\%$ for TiO_2 $\phi = 5\text{-}25\text{V/V}\%$ for the rest of the samples) were prepared from TiO_2 , PIN, SPIN, K1, K2, SK1 ve SK2 samples in silicone oil (SO) and their sedimentation stability ratios determined. Electrokinetic properties of all the materials were determined by zeta potential measurements in various electrolytic media. The suspensions were subjected to an external electric field strength (E) and electrorheological (ER) activity observed. The effects of dispersed particle volume fraction, shear rate, electric field strength, frequency and temperature onto ER activities of these suspensions were investigated, and a non-Newtonian rheological behavior observed. Creep-recovery tests were applied to all the suspensions and recoverable viscoelastic deformations determined. Finally, vibration damping capacity was determined for TiO_2/SO suspensions system using an automobile shock absorber under $E = 1 \text{ kV}/6 \text{ mm}$ condition and the system was classified as a smart material which is an important parameter for potential industrial applications.

Science Code	: 201.1.117
Key Words	: Polyindole, titanium dioxide, nanocomposites, surfactant, electrorheological fluids, creep-recovery tests, zeta potential
Page Numbers	: 146
Advisor	: Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca ortaya çıkan her türlü probleme getirmiş olduğu bakış açısı ve yaklaşımları ile bana yol gösteren, iyi bir çalışma ortamı sağlayan ve her zaman desteğini hissettiren değerli Hocam Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımda, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve reolojik ölçümlerde yardımcı olan Özlem EROL ve Zeta Potansiyeli ölçümlerinde yardımcı olan Ömer Yunus GÜMÜŞ'e, iletkenlik ölçümleri için değerli Hocam Prof. Dr. Bekir SARI 'ya öğütme işlemleri için Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye, dielektrik ölçümleri için Doç Dr. Şemsettin ALTINDAL'a, amortisör titreşim sönümleme ölçümleri için Uzman Turgay ERGİN'e ve gerekli analizler için yardımlarından dolayı kimya bölümü uzmanlarına ve kimya bölümüne teşekkür ederim.

Yardımlarından dolayı kıymetli arkadaşım Serkan GÜZEL ve aynı laboratuvarı paylaştığımız tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan her daim yanımda olan aileme en derin sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri maddi destekten ötürü Gazi Üniversitesi BAP'a teşekkür ederim. (Bu tez çalışması Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir. Proje No: FEF 05/2010-57).

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İletken Polimerler.....	3
2.1.1. İletken polimerlerde iletkenlik mekanizması	4
2.1.2. Poliindol	5
2.1.3.Poliindol sentezi	5
2.2. Titanyum Dioksit	6
2.2.1. Genel özellikleri	6
2.2.2. TiO ₂ 'nin uygulama alanları.....	8
2.3. Nanokompozitler.....	9
2.4. Polimer/TiO ₂ Nanokompozitleri	11
2.5. Elektrokinetik Özellikler	12
2.6. Elektoreoloji.....	14
2.6.1. ER materyaller	15
2.6.2. Elektoreolojik akışkanlarda yapı oluşumu.....	16
2.6.3. Elektoreolojik akışkanların reolojisi	17
2.6.4. ER aktivite üzerine etki eden önemli parametreler	20
2.7. Elektoreolojik Akışkanların Kullanım Alanları	20
2.8. Sürünme-Geri Kazanım Testleri	21
3. DENEYSEL KISIM.....	24
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	24

Sayfa

3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler	24
3.2.1. Vakum etüvü	24
3.2.2. Öğütme işlemi	25
3.2.3. Tanecik boyutu ölçümleri	25
3.2.4. Manyetik duyarlılık ölçümleri.....	25
3.2.5. Element analizi.....	26
3.2.6. Pellet Hazırlama	26
3.2.7. Görünür yoğunluk ölçümleri.....	26
3.2.8. Dielektrik sabiti ve iletkenlik ölçümleri.....	26
3.2.9. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR).....	29
3.2.10. Termal analiz (TGA).....	29
3.2.11. X-ışını kırınımı (XRD).....	29
3.2.12. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	30
3.2.13. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM)	30
3.2.14. Süspansiyonların hazırlanması.....	30
3.2.15. Çökelme kararlılığı tayini	30
3.2.16. Elektrokinetik Ölçümler.....	31
3.2.17. Elektroeometre ile yapılan ölçümler.....	33
3.1.18. Sürünme-Geri Kazanım Ölçümleri	33
3.2.19. Otomobil amortisöründe yapılan titreşim sönümlleme çalışmaları	33
3.3. Poliindol (PIN) Sentezi	34
3.4. Yüzey Aktif Madde (NaDS) Varlığında Poliindol (SPIN) Sentezi	35
3.5. Poliindol/TiO ₂ Nanokompozitlerin Sentezi.....	35
3.6. Yüzey Aktif Madde Varlığında Poliindol/TiO ₂ Nanokompozitlerin Sentezi .	36
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	38
4.1 PIN'in Polimerleşme Mekanizması	38
4.2. Tanecik Boyutu Ölçümü Sonuçları.....	41
4.3. Numunelerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	42
4.4. Element Analizi Sonuçları	45
4.5. FTIR Analizi Sonuçları	45

Sayfa

4.6. Termal Analiz Sonuçları	50
4.7. XRD Analizi Sonuçları	55
4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları	57
4.9. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi Sonuçları	60
4.10. Süspansiyonların Koloidal Kararlılıkları	61
4.11. Elektrokinetik Ölçüm Sonuçları.....	66
4.12. Elektroeolojik Ölçümler	75
4.13.Sürünme-Geri Kazanım Deneyleri.....	92
4.14. Otomobil amortisöründe yapılan Titreşim Sönümleme Ölçüm Sonuçları....	97
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	104
EKLER.....	115
EK-1 TGA/DSC eğrileri	116
EK-2 Numunelerin kolloidal kararlılığına hacim kesrinin etkisi	119
EK-3 Numunelerin zeta potansiyelleri üzerine; tek değerlikli (NaCl), çift değerlikli (BaCl ₂) ve üç değerlikli (AlCl ₃) katyonik tuzların etkisi	121
EK-4 Numunelerin zeta potansiyelleri üzerine; tek değerlikli (NaCl) ve çift değerlikli (Na ₂ SO ₄) anyonik tuzların etkisi	123
EK-5 Numunelerin zeta potansiyeli üzerine; katyonik (CTMAB), anyonik (NaDS) ve iyonik olmayan (Triton-X) yüzey aktif maddelerin etkisi.....	125
EK-6 Numunelerde viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi	127
EK-7 Numunelerde elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi.....	129
EK-8 Numunelerde viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi.....	131
EK-9 Numunelerde kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi.	133
EK-10 Numunelerde gerininin zaman ile değişimi.....	135
ÖZGEÇMİŞ	139

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2. 1. TiO ₂ 'in bazı genel mekanik ve fiziksel özellikleri.	8
Çizelge 4. 1 Numunelerin tanecik büyüklükleri	41
Çizelge 4. 2. Numunelerin bazı fiziksel özellikleri.....	42
Çizelge 4. 3. Tüm numunelerin element analizi sonuçları	45
Çizelge 4. 4. PIN ve SPIN'in FTIR spektrum verileri	46
Çizelge 4. 5. TiO ₂ , K1 ve K2'nin FTIR spektrum verileri.....	48
Çizelge 4. 6. SK1 ve SK2'nin FTIR spektrum verileri	49
Çizelge 4. 7. Tüm numunelerin TGA sonuçları	55
Çizelge 4. 8. Numunelerin yoğunluk, tanecik boyutu ve ÇKO verileri	63
Çizelge 4. 9. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi verileri.....	68
Çizelge 4. 10. Tüm numunelerin kayma gerilimi değerleri	86
Çizelge 4. 11. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu	96
Çizelge 4. 12. Maksimum sönümlleme kuvvetleri.....	99

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2. 1 TiO ₂ 'in kristal yapıları.	7
Şekil 2. 2. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi.	10
Şekil 2. 3. Bir tanecik yüzeyinde zeta potansiyelin oluşumu.	13
Şekil 2. 4. Silikon yağı içerisinde dağılmış TiO ₂ , PIN, SPIN, K1, K2, SK1, SK2 taneciklerine elektrik alan uygulandığında oluşan değişikliklerin şematik gösterilişi.	17
Şekil 2. 5. Viskozite olayı.	18
Şekil 2. 6. Lineer viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme.	21
Şekil 2. 7. Lineer olmayan viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme.	23
Şekil 3. 1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü.	28
Şekil 3. 2. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökeltmenin şematik gösterimi.	31
Şekil 4. 1. PIN'in olası polimerleşme yapıları.	38
Şekil 4. 2. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu.	39
Şekil 4. 3. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-radikal monomer yolu.	40
Şekil 4. 4. FTIR spektrumu, (a) İnden, (b) PIN, (c) SPIN.	46
Şekil 4. 5. PIN için önerilen olası yapılar.	47
Şekil 4. 6. FTIR spektrumu, (a) TiO ₂ , (b) K1, (c) K2.	48
Şekil 4. 7. FTIR spektrumu, (a) TiO ₂ , (b) SK1, ve (c) SK2.	49
Şekil 4. 8. (a) PIN ve (b) SPIN'nin TGA eğrileri.	51
Şekil 4. 9. (a) TiO ₂ , (b) K1, (c) K2 numunelerin TGA eğrileri.	52
Şekil 4. 10. (a) TiO ₂ , (b) SK1, (c) SK2'nin TGA eğrileri.	54
Şekil 4. 11. (a) TiO ₂ (b) K1 (c) K2 numunelerinin XRD deseni.	56
Şekil 4. 12. (a) TiO ₂ (b) SK1 (c) SK2 numunelerinin XRD deseni.	57
Şekil 4. 13. (a) PIN, (b) SPIN SEM mikrografı.	58
Şekil 4. 14. TiO ₂ SEM mikrografı.	59

Şekil	Sayfa
Şekil 4. 15. (a) K1, (b) K2 SEM mikrografi	59
Şekil 4. 16. (a) SK1, (b) SK2 SEM mikrografi	60
Şekil 4. 17. TiO_2 'in TEM mikrografi.....	60
Şekil 4. 18. (a) K2, (b) SK2 TEM mikrografi.....	61
Şekil 4. 19. Koloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi	64
Şekil 4. 20. Koloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi. Numune: K2.....	65
Şekil 4. 21. Koloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi. Numune: SK2.....	65
Şekil 4. 22. pH üzerine zamanın etkisi.....	66
Şekil 4. 23. Zeta potansiyeline pH nın etkisi	67
Şekil 4. 24. Zeta potansiyeli üzerine katyonik tuzların etkisi. Numune: K2	69
Şekil 4. 25. Zeta potansiyeli üzerine katyonik tuzların etkisi. Numune: SK2	70
Şekil 4. 26. Zeta potansiyeli üzerine anyonik tuzların etkisi. Numune: K2.....	71
Şekil 4. 27. Zeta potansiyeli üzerine anyonik tuzların etkisi. Numune: SK2..	71
Şekil 4. 28. Zeta potansiyeli üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi. Numune: K2....	72
Şekil 4. 29. Zeta potansiyeli üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi. Numune: SK2.....	73
Şekil 4. 30. Sıcaklığın zeta potansiyeli üzerine etkisi.	74
Şekil 4. 31. Silikon yağı içerisindeki numunelerin zeta potansiyeli	75
Şekil 4. 32. ER verimi üzerine hacim kesrinin etkisi.	76
Şekil 4. 33. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: K2.....	78
Şekil 4. 34. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: SK2	78
Şekil 4. 35. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: K2....	80
Şekil 4. 36. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: SK2.....	81
Şekil 4. 37. Viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi. Numune: K2.....	83
Şekil 4. 38. Viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi. Numune: SK2	83
Şekil 4. 39. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: K2.....	85

Şekil**Sayfa**

Şekil 4. 40. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: SK2.....	85
Şekil 4. 41. Numunelerin kayma gerilimlerinin sıcaklıkla değişimi.....	88
Şekil 4. 42. Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi	89
Şekil 4. 43. Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi	90
Şekil 4. 44. Elastik modül üzerine zamanın etkisi.	91
Şekil.4. 45. Numunelerde elastik modülün frekans ile değişimi.....	92
Şekil 4. 46. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune:K2, $E = 0$ kV/mm	93
Şekil 4. 47. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune: K2, $E = 1$ kV/mm	94
Şekil 4. 48. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune:SK2, $E = 0$ kV/mm.....	94
Şekil 4. 49. Gerinimin zaman ile değişimi, Numune: SK2, $E = 1$ kV/mm.....	95
Şekil 4. 50. Amortisör piston hızının sönümlleme kuvvetine etkisi. Numune: TiO ₂ /SO, $\varphi = \%10$	98
Şekil 4. 51. Amortisör piston hızının sönümlleme kuvvetine etkisi, Numune: TiO ₂ /SO, $\varphi = \%10$	98
Şekil 4. 52. Yer değiştirmenin sönümlleme kuvveti üzerine etkisi, Numune: %5 TiO ₂ /SO.....	100
Şekil 4. 53. Yer değiştirmenin sönümlleme kuvveti üzerine etkisi, Numune: %10 TiO ₂ /SO.....	101

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celcius
$\text{\AA}$	Angstrom
τ	Kayma gerilimi
$\dot{\gamma}$	Kayma hızı
γ	Gerinim
ζ	Zeta potansiyeli
ϵ°	Boşluğun dielektrik sabiti
ϵ	Örneğin dielektrik sabiti
S	Siemens
η	Viskozite
η_s	Süspansiyon viskozitesi
f	Frekans
t	Zaman
G'	Elastiklik modülü
d	Yoğunluk
σ	İletkenlik
F_p	Polarizasyon kuvveti
$F_{\eta E}$	İndüklenmiş viskoz kuvvet
ϵ_2	Taneciklerin dielektrik sabiti
ρ	Tanecikler arası mesafe
ϕ	Hacim kesri
λ	Işın dalga boyu
Pa s	Paskal saniye

Kısaltmalar	Açıklama
CTMAB	Setiltrimetilamonyum bromür
ÇKO	Çökelme kararlılığı oranı
DLS	Dinamik ışık saçılımı spektrometresi
E	Elektrik alan kuvveti
E_t	Eşik enerjisi
ER	Elektroreoloji
ERA	Elektroreolojik akışkanlar
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
K1	%77,3 PIN içeren PIN/TiO ₂ nanokompoziti
K2	%91,7 PIN içeren PIN/TiO ₂ nanokompoziti
NaDS	Sodyumdodesilsülfat
PAn	Polianilin
PIN	Poliindol
PMMA	Polimetilmetakrilat
PPy	Polipirol
PVA	Poli(vinil alkol)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SK1	%19,8 NaDS, % 60,4 PIN içeren PIN/TiO ₂ nanokompoziti
SK2	%24 NaDS, % 68,2 PIN içeren PIN/TiO ₂ nanokompoziti
SO	Silikon Yağı
SPIN	Yüzey aktif madde varlığında (NaDS) sentezlenen Poliindol
T	Sıcaklık
TiO₂	Titanyum dioksit
TEM	Geçirmeli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışınları difraktometresi

1.GİRİŞ

Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının yaygınlaşması, polimerlerle ilgili çalışmaları hızlandırmıştır. Bu sebepten, bilim insanlarının çalışmaları yeni polimerin araştırılıp sentezlenmesinden ziyade, polimerlerin mekanik, ısıl dayanıklılığı ve çözücülere karşı direncinin artırılması, endüstride işlenebilme kolaylığının sağlanması gibi bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerin iyileştirilmesi yönündedir. Bu amaçla kopolimerler ya da kompozitler sentezlenmektedir [1, 2, 3]. Sentezlenen bu polimer içerisinde iletken polimer kompozitler, kullanım alanlarının hızla yaygınlaşması açısından ayrı bir önem taşımaktadır.

İletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların amacı; elektriksel iletkenliği metallerinkine yakın, üstün mekanik ve ısıl özelliklere sahip, hafif, ucuz, kolay şekillenebilen malzemeler oluşturmaktır. Bu yaklaşımla sentezlenen iletken polimerler teknolojiye birçok uygulama alanı bulmuştur. İletken polimerler; elektronik cihazlar [4], elektrokromik gösterge panoları [5], şarj edilebilir piller [6], elektroeolojik akışkanlar [7], biyosensörler [8] ve korozyon önleyici tabakalar [9] gibi çeşitli yeni teknolojilerdeki potansiyel uygulamaları nedeniyle çok büyük ilgi çekmektedir. Tüm bunlar, iletken polimerler üzerine yapılan araştırmaların önemini artırmıştır. Ancak iletken polimer sentezinde gerekli olan, konjuge π -bağına sahip monomerlerin az oluşu bu araştırmaları sınırlamaktadır [10]. Konjuge π -bağına sahip monomerlere örnek olarak anilin, pirol, tiyofen, indol, inden ve vb. verilebilir.

İletken polimerler arasında poliindol (PIN) iyi ısıl kararlılığı, yüksek redoks aktivitesi ve kimyasal kararlılık gibi bazı avantajları nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir [11]. PIN elektronik, elektrokataliz ve pillerde anot malzemesi, korozyon önleyici kaplama ve farmokoloji gibi çeşitli alanlardaki uygulamalar için iyi bir aday olabilir

Nanokompozitler polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıkların en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit sınıfıdır. Nanokompozitlerin geleceği metaller, kompozitler ve blendlerden daha parlak olup maliyeti de düşüktür. Organik

ve inorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır [12]. Polimer/kil nanokompozitler saf polimerle kıyaslandığında mekanik özellikler, ısı kararlılık, yanma dayanımı, gaz-bariyer özellikleri, iyonik iletkenlik gibi üstün olan özelliklerinden dolayı büyük ölçüde ilgi toplamışlardır [13].

ER uygulanan dış elektrik alanı altındaki akışkanların akma ve deformasyon özelliklerinin incelendiği bilim dalıdır. Bu amaçla kullanılan malzemelere ER Akışkanlar (ERA) denmektedir. ERA'lar içerisinde süspansiyon edilen düşük viskoziteli sıvıdan daha yüksek dielektrik sabitine ya da elektriksel iletkenliğe sahip taneciklerin oluşturduğu süspansiyonlardır. Bu süspansiyonların yapısal ve ER özellikleri elektrik alan kuvvetini değiştirerek sistematik olarak ayarlanabildiklerinden akıllı malzemeler olarak dikkate alınmaktadırlar [14].

Bu çalışmada, PIN ve TiO_2 nin üstün özellikleri bir araya getirilerek ER aktif yeni nanokompozit malzeme sentezi amaçlandı. Bu amaçla önce FeCl_3 yükseltgen tuzu kullanılarak yüzey aktif madde (NaDS) varlığında ve yokluğunda kimyasal yöntemle PIN sentezlendi. Ardından TiO_2 ve indol monomerinden yine yüzey aktif madde yokluğunda ve varlığında yerinde polimerleşme yöntemi ile K1 [PIN(77,3)/ TiO_2 (22,7)], K2 [PIN(91,7)/ TiO_2 (8,3)] ve SK1 [NaDS(19,8)/PIN(60,4)/ TiO_2 (19,8)], SK2 [NaDS(24)/PIN(68,2)/ TiO_2 (7,8)] hibrit nanokompozitleri sentezlendi. Hazırlanan numuneler çeşitli yöntemlerle karakterize edildi. Bu numunelerden SO içerisinde hazırlanan süspansiyonların çökeltme kararlılıkları tespit edildi, elektrokinetik özellikleri zeta potansiyeli ölçümleri ile belirlendi. Numunelerin ER aktif oldukları belirlendikten sonra, ER aktiviteleri üzerine dağılan fazın hacim kesri, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklığın etkileri araştırıldı. Tüm numunelere sürünme-geri kazanım testleri uygulanarak zaman içerisinde gösterdikleri deformasyonlar incelendi. Son olarak da TiO_2 /SO süspansiyon sisteminin otomobil amortisörü içerisinde titreşim sönümleme testleri yapıldı ve buradan da olumlu sonuçlar elde edildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

Polikonjuge polimerler normal hallerinde elektriği iletmezler. Ancak yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallere karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilebilir [15]. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^2 \text{ Sm}^{-1}$ aralığında değişir [16].

Genel olarak konjuge elektronik yapı içeren iletken polimerler üç ana grupta sınıflandırılır: (i) aromatik hidrokarbonlar (örneğin, polianilin), (ii) heterosiklik yapılar (örneğin, politiyofen ve polipirol) ve (iii) alifatik hidrokarbonlar (örneğin, poliasetilen) [17].

İletken polimerler üzerine yapılan ilk çalışmalar; 1835 yılında anilinin yükseltgenmesi ile başladı ve sentezlenen polianilin için ilk defa "anilin siyahı" terimi kullanıldı. Birkaç yıl sonra, aromatik aminlerin kimyasal yükseltgenmesi ile polimerler sentezlendi. Daha sonraki yıllarda sülfürik asit çözeltisinde anilin elektrokimyasal olarak yükseltgenerek platin elektrot üzerinde koyu kahve renkli bir çökelek şeklinde polianilin elde edildi. 20. yüzyılın ortalarına kadar kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile iletken polimer sentezine yönelik ileri araştırmalar yapılmadı. Sonraki yıllarda polimerlerin iletkenlikleri fark edildi ve iletken polimer terimi literatüre girdi. İletken polimerlerle ilgili yoğun çalışmalar 1975 yılında polisülfür nitril düşük sıcaklıklarda iletkenlik göstermesi ile yoğunlaştı. Bu konuda ilk önemli çalışma, 1977 yılında poliasetilenin iyot ile hazırlanan tuzunun bakırla yarışacak seviyede iletkenlik göstermesi ile başladı. İletkenliğin polimer zinciri içindeki elektronların bir hareketi gibi gözükmesi çok hızlı gelişen "sentetik metaller" adı altında bir bilim dalının ortaya çıkmasına sebep oldu [18]. İletken polimer çalışmaları sonucunda proteinli maddelerin de fotoiletkenlik özelliğe sahip olduğu ortaya konuldu ve bunun sonucunda bazı organik katı polimerler ve diğer maddeler elektrofiziksel açıdan incelendi [19]. İletken polimerlerle ilgili günümüzde

yapılan çalışmalar ise, iletken polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, işlenebilme kolaylıklarının ve iletkenliklerinin artırılabilmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi konularında yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar ışığında iletken polimerler pek çok yerde kullanılmaktadır.

2.1.1. İletken polimerlerde iletkenlik mekanizması

Polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan konjuge çift bağlar gibi uygun bölgelerin bulunması gerekir. Ancak yüksek düzeyde iletkenlik için konjugasyon yeterli değildir ve polimere uygun bir yöntemle elektron verilmesi ya da elektron uzaklaştırılması anlamına gelen ‘*katkılama (doplama, doping)*’ işleminin uygulanması gerekir [20]. Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmesi de katkılama yapmanın başka bir tanımıdır. Bu tepkime sonuçta bir redoks tepkimesidir.

Katkılama işlemi sırasında, dopant moleküllerinin hiçbirisi polimer atomları ile yer değiştirmez. Dopant molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar. Bir polimeri iletken hale dönüştürmek için, polimerin kütlece %10-50’si aralığında dopant ilave etmek gerekir. Dopant miktarı daha da artırılırsa, yüksek iyonik kuvvetler oluşmakta ve iletken polimerin işlenebilme güçlükleri ortaya çıkmaktadır [21].

Sonuç olarak polimerlerde doplama işlemiyle, değerlik veya iletkenlik bandlarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanır. Böylece elektronların serbestçe hareketleri mümkün olur ve bunun sonucunda da iletkenlik sağlanmış olur.

2.1.2. Poliindol

Poliindol (PIN), indol monomerinin kimyasal veya anodik yükseltgenmesi ile elde edilen elektroaktif bir polimerdir. İndol monomeri ise indigonun çinko katalizörlüğünde damıtılması ile elde edilir. İletken polimerler arasında PIN; iyi termal kararlılığı, yüksek redoks aktivitesi ve kimyasal kararlılığı gibi bazı avantajları nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir [11]. Yalıtkan konumda iken bakır renginde olan PIN, yükseltgendiğinde koyu yeşile doğru renk değişimi gösterir. PIN'in elektriksel iletkenliği karşıt iyonla bağlı olarak $0,1-1 \text{ Sm}^{-1}$ aralığında değişmektedir [22].

Polipirol (PPy); iyi elektriksel iletkenlik, çevresel kararlılık, kolay yüzey filmi oluşturma gibi avantajlara sahiptir. Diğer taraftan, poli(para-fenilen) (PPP)'in termal kararlılığı iyidir. İndol hem pirol halkası (5'li halka, PPy benzer) hem de benzen halkası (PPP ye benzer) içermektedir. Bu nedenle PIN'in hem PPy'nin hem de PPP'nin özelliklerine sahip olabileceği beklenilmektedir [23].

2.1.3. Poliindol sentezi

PIN ve türevlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu ile ilgili çalışmalara bakıldığında indol ve türevlerinin kimyasal [24, 25] ve çoğunlukla elektrokimyasal yöntemle sentezlendiği [26, 27] görülmektedir. Bunların yanında son zamanlarda literatürde emülsiyon ve yüzeyler arası polimerleşme ile de PIN sentezlendiği mekanizmasıyla birlikte rapor edilmiştir [28, 29].

Kimyasal Polimerleşme:

Kimyasal polimerleşme yöntemi ile iletken polimer sentezinde monomer uygun bir çözücüde çözülüp bir yükseltgen, indirgen madde veya katalizör varlığında polimerleştirilir. Genellikle yükseltgeyici veya indirgeyici madde olarak asit, baz ya da tuz kullanılır. Bu yöntemde uygun dopant veya katalizör kullanılması ve

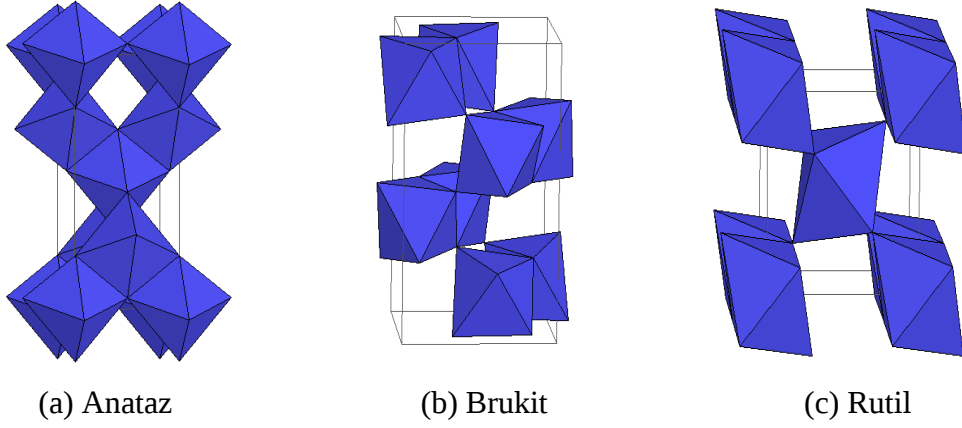
polimerleşme sırasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi önemlidir. Kimyasal polimerleşme; tepkime sıcaklığı, tepkime süresi, yükseltgeyici cinsi ve derişimi ve çözücü cinsinden etkilenebilir. Kuvvetli yükseltgeyiciler, tepkime boyunca oluşan polimeri yükseltgeyerek dimer ve oligomere bozundurur ve düşük polimerleşme verimine neden olur. İndolün polimerleşmesi katyon-radikal ara ürünleri üzerinden yürür. Çözücü molekülleri katyon radikalleri ile etkileşime girebilir ve etkileşimin kuvveti çözücünün nükleofilikliğine bağlıdır. Çözücünün nükleofilikliği belirli bir değerin üzerine çıktığında polimerleşme veriminin arttığı bilinmektedir [30].

2.2. Titanyum Dioksit

2.2.1. Genel özellikleri

Titanyum-oksijen sisteminin bilinen birkaç oksitleri arasında son derece sağlam olan TiO_2 teknik açıdan önemlidir. TiO_2 doğal olarak bulunmayıp sadece İlmenite ya da Leuxocene maden cevherlerinden elde edilmektedir.

TiO_2 'in anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır (Şekil 2.1.). Hem anatazın hem de rutilin kristal yapısı tetragonal, brukitin kristal yapısı ise orthorombiktir. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda brukit fazına dönüşmektedir. Brukit ise çok yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir faz değildir ve yaklaşık $1040^{\circ}C$ da rutil fazına dönüşür. Rutilin ergime sıcaklığı $1858^{\circ}C$ 'dir ve yüksek sıcaklıklarda oldukça kararlıdır [31].



Şekil 2. 1 TiO_2 'in kristal yapıları.

Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti^{+4} iyonunun 6 tane O^{2-} iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO_6 oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda (bozulma) yatmaktadır. Orthorombik bozulma gösteren rutil düzenli değildir. Diğer taraftan, anataz rutile göre daha az bozulmaya uğramıştır. Anataz da, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazin kütle yoğunluğu $3,894 \text{ g/cm}^3$ iken rutilin kütle yoğunluğu $4,250 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Anatazin yasak bant aralığı $3,2 \text{ eV}$ iken rutilin yasak bant aralığı $3,0 \text{ eV}$ 'tur [32]. Genellikle anataz formundaki TiO_2 diğer TiO_2 türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir [33].

Çizelge 2. 1. TiO_2 'in bazı genel mekanik ve fiziksel özellikleri.

Özellikler	
Yoğunluk	4 g cm^{-3}
Gözeneklilik	%0
Kırılma Katsayısı	140 MPa
Sıkıştırma Gücü	680 MPa
Kırılma Dayanıklılığı	$3.2 \text{ Mpa.m}^{-1/2}$
Makaslama (shear) Katsayısı	90 GPa
Esneklik Katsayısı	230 GPa
Mikrosertlik (HVO.5)	880
Özdirenç (25 °C)	10^{12} ohm.cm
Özdirenç (700 °C)	$2.5 \times 10^4 \text{ ohm.cm}$
Dielektrik Sabiti (1 Mhz)	85
Dielektrik Şiddeti	4 kV mm^{-1}
Isıl Genleşme (RT-1000 °C)	9×10^{-6}
Isıl İletkenlik (25 °C)	11.7 WmK^{-1}

2.2.2. TiO_2 'nin uygulama alanları

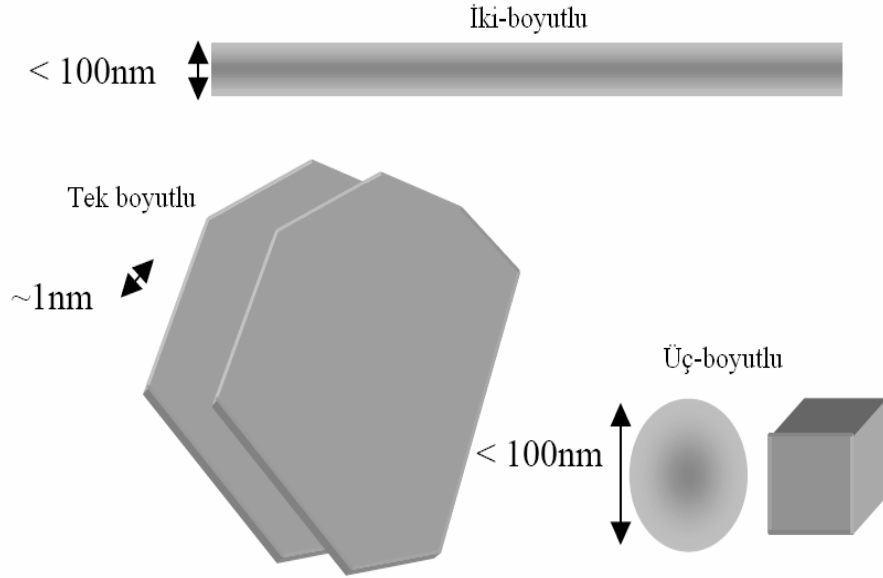
TiO_2 , görünür spektral bölgede optik uygulamalar için yüksek kırılma indisli malzemelerle geniş ölçüde kullanılır. Bir başka avantajı da TiO_2 tabakalarındaki absorpsiyon ve saçılma kayıplarının az olmasıdır. Tabakaların optik özellikleri güçlü bir biçimde üretim tekniklerine ve bunların koşullarına bağlıdır. Kaplama veya örtme gücüne sahip bir pigmenttir. Daha az saflaştırılmış olanları beyaz ev boyasında kullanılan temel pigmentlerdendir. Kristal yapılarından sadece anatase renk verici olarak kullanım alanı bulur. TiO_2 geniş bir alanda beyaz bir pigment olarak kullanılmaktadır. TiO_2 çok beyaz ve kırılma indisi çok yüksektir. Yüksek kırılma özelliği opaklığı belirlemektedir. TiO_2 'in yüksek kırılma indisi sayesinde beyaz ışık geçirmez kaplamalar elde edilebilmektedir. Parlak beyaz rengi ile opaklaşma sağlayan TiO_2 , cam, porselen, kozmetik, güneş perdeleri, kağıt, ilaç, boya, gıda, plastik, fiber vb gibi alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir. Uygulama

alanlarındaki önemli avantajlarından biri de UV ışığı altında rengini değiştirmeye karşı dirençli olmasıdır. TiO_2 pigment özelliğinin yanı sıra fotokataliz, oksijen sensörleri, biyosensörler, implant malzemeler, medikal alanlar ve antimikrobiyal kaplamalarda da geniş bir uygulama alanına sahiptir.

2.3. Nanokompozitler

Belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı malzemenin uygun koşullarda bir araya getirilmesiyle oluşturulan ve kendisini oluşturan malzemelerin üstün özelliklerini üzerinde taşıması beklenen yeni bir malzeme türüne kompozit denir. Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içinde çözünmezler, kimyasal olarak inert davranırlar. Mineral dolgular, metaller ve lifler kompozit elde etmek için termoplastik ve termoset polimerlere ilave edilmiştir. Son yıllarda sentetik tekniklerde kaydedilen ilerleme ve malzemeleri atomik ölçekte karakterize edebilme yeteneği nano-ölçekli malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Termoplastik ve termoset polimerlere dolgu ilavesi ürün maliyetini düşürür ve malzemeye saf polimere göre üstün özellikler katar [34].

Nanokompozitler polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıklarının en az bir boyutunun nanometre ölçeğinde olduğu yeni bir kompozit sınıfı olarak tanımlanmaktadır. Organik ve inorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır [35].



Şekil 2. 2. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi [36].

Nanokompozitler matriks içerisinde dağıtılan taneciklerin kaç boyutta nanometre aralığında olmasına bağlı olarak üç çeşide ayrılabilirler. Üç boyutta nanometre seviyesinde ise eşboyutlu nanotanecikler (3D) olarak adlandırılır ve yerinde (in-situ) sol-jel metodu ya da doğrudan yüzeylerinden büyüyen polimerleşme ile elde edilen küresel silika nanotanecikleri buna örnek olarak verilebilir. İki boyutta nanometre seviyesinde (2D) ve diğer boyutta daha büyük olduğu zaman uzamış yapı oluşması ile nanotüplerden bahsedilebilir. Karbon nanotüpler ve selüloz fırçalar (whiskers) bu tip nanokompozitlere örnek olarak verilebilir ve bunlar malzemenin güçlendirilmesinde nano dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Üçüncü çeşit nanokompozit ise sadece tek boyutta nano seviyededir (1D). Bu tür nanokompozitte dolgu maddesi birkaç nanometre kalınlığında tabakalardan oluşan diğer taraftan yüzlerce ya da binlerce nanoboyutta olan dolgu maddesidir. Bu nanokompozitler polimer-tabakalı nanokompozitler adı altında toplanabilirler. Bu malzemeler yalnızca kristalin tabakaları arasında polimerlerin (ya da monomerin sonradan polimerleşmesi ile) interkalasyonu ile elde edilir. Polimerin özel şartlar altında interkalasyonu için geniş çeşitliliği olan hem sentetik hem de doğal kristalin dolgu maddeleri vardır [37].

Polimer nanokompozitler, polimerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla organik polimer bir matriks içerisine inorganik nanotaneceklerin dağılması ile oluşurlar. İlk endüstriyel uygulama 1988'de Okada ve ark. tarafından Japonya'da Toyota'nın merkez laboratuvarlarında sağlanmıştır [38, 39]. Bu çalışmada monomerin yerinde polimerleşmesi ile nylon6 nanokompoziti elde etmişlerdir ve poliamit/kil organik-inorganik hibridi üzerine ilk patentler de bu grup tarafından alınmıştır [40, 41, 42, 43]. Bu öncü çalışmanın ardından pek çok polimer-nanokompozit literatürde rapor edilmiştir. Bunlar hakkında bilgiler de aşağıda verilmiştir.

2.4. Polimer/TiO₂ Nanokompozitleri

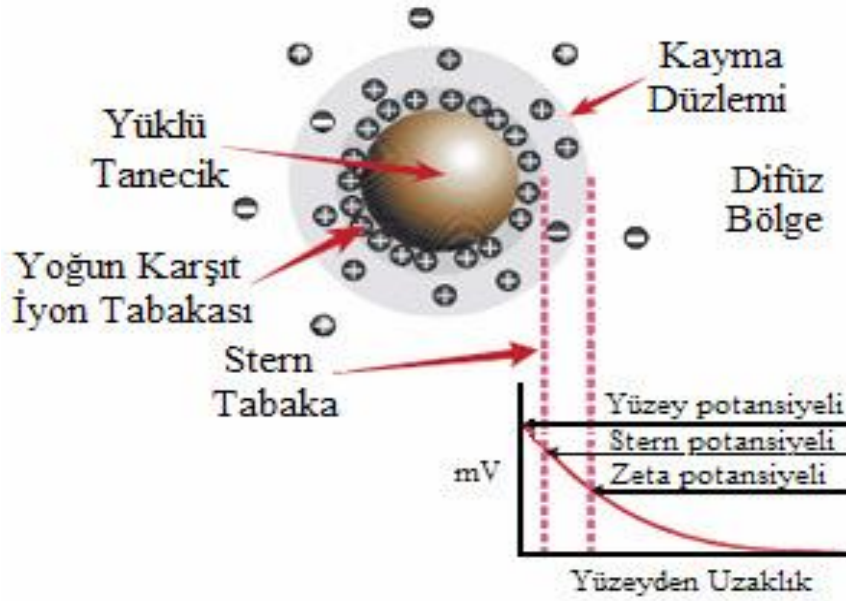
Mikron boyutta TiO₂ PVC, poliolefinler, PS ve diğer pek çok polimer ile kompozit hazırlamada takviye veya dolgu malzemesi olarak fiziksel, mekanik özelliklerini iyileştirmek amacı ile yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında nanoboyutta TiO₂ kullanılması malzemeye yeni optik, elektriksel ve fizikokimyasal olağandışı özellikler kazandırdığı deneysel çalışmalar sonucu rapor edilmiştir [44]. Son yıllarda iletken polimer/TiO₂ nanokompozitleri üstün özelliklerinden dolayı oldukça ilgi toplamaktadır. Bu amaçla literatürde TiO₂/Polianilin ve TiO₂/Politiyofen nanokompozitlerine sıkça rastlanmaktadır. Bu kompozitlerin üstün özellikleri:

- Yüksek iletkenlik göstermeleri,
- Termal özelliklerinin iyi olması,
- Yüksek homojenizasyon,
- Yüksek adsorpsiyon özellikleri,
- Yüksek fotokatalitik aktiviteleridir [45].

2.5. Elektrokinetik Özellikler

Katı bir madde su içine konulduğu zaman, ortamda başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve sudaki H^+ ve OH^- iyonları nedeniyle katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır. Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen ve çeşitli iyonları iktiva eden çözeltinin birbirine göreceli hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir. Yüzey ve zeta potansiyeli, elektriksel çift tabaka, Stern düzlemi, yoğun ve çift tabaka gibi olaylar elektrokinetiğin temel elemanlarıdır.

Her tanecik, potansiyeli tayin eden karşıt iyonlar nedeniyle, sıvı içerisinde bir elektrik yüküne sahiptir. Bu sayede, tanecikler birbirlerini iter veya çekerler. Sıvı içerisinde, genel olarak katyonlar ve anyonlar bir denge halindedir. Tanecik yüzeyinde katyonlar en yoğun şekilde yer alırlar. Tanecik yüzeyinden itibaren bir molekül kalınlığındaki tabakaya “Stern tabakası”; bu noktadan başlayıp anyon ve katyonların dengeye ulaştığı mesafeye kadar olan tabakaya “diffuse (yoğun) tabaka; her ikisinin de birlikte olduğu sisteme ise “Elektriksel çift tabaka” denir. Katı tanecik yüzeyinin ölçülebilen elektrik yüküne “elektrokinetik potansiyel” veya “zeta potansiyel (ζ)” adı verilir. Bu potansiyel, tanecik yüzeyinden bir molekül kalınlığı uzaklıkta bulunan ve Stern düzlemi olarak adlandırılan hayali kesme düzleminde ölçülebilen potansiyeldir.



Şekil 2. 3. Bir tanecik yüzeyinde zeta potansiyelin oluşumu.

ζ -potansiyeli değerinin büyüklüğü koloidal sistemin kararlılığını belirlemektedir. Eğer süspansiyon içerisindeki taneciklerin hepsi büyük negatif ya da pozitif ζ -potansiyeli değerine sahip ise tanecikler birbirlerini iterek bir araya gelemmez. Kararlı (pH değişikliklerine daha az duyarlı) ve kararsız (pH değişikliklerine daha çok duyarlı) süspansiyonu birbirinden ayıran ζ -potansiyeli değerinin $-30 \geq \zeta \geq +30$ mV aralığında olmasının tercih edildiği rapor edilmiştir.

Bir koloidal dispersiyonun ζ -potansiyeli pH, elektrolit çözelti ve yüzey aktif madde ile değiştirilebilir. Sulu ortamda pH seviyesi ζ -potansiyeli değerinde önemli bir etkiye sahiptir. Negatif ζ -potansiyeli değerine sahip bir tanecik düşünülürse ortama alkali ilave edildiğinde negatif bir ζ -potansiyeli oluşur. Bu koloidal dispersiyona asit ilave edilirse yükün nötralleşeceği bir noktaya ulaşılır. Asit ilavesine devam edildiğinde pozitif bir yükün olduğu gözlemlenir. Bu durumda pH'ya karşı ζ -potansiyeli eğrisi yüksek pH değerinde negatif bölgede iken, pH azaltıldığında ζ -potansiyeli azalarak eğri pozitif bölgeye geçer. Burada eğrinin $\zeta = 0$ V değerinden geçtiği bir pH değeri gözlemlenir. Bu noktaya 'izoelektronik nokta' (IEP) denir ve bu tanecik özelliklerini belirlemede önemli bir parametredir. Bu noktada en az kararlılık oluşur.

Elektriksel çift tabakanın kalınlığı koloidal dispersiyondaki iyon derişimine bağı olup ortamın iyonik kuvvetinden hesaplanabilir. İyonik kuvvet arttıkça çift tabaka iyice sıkışır ve kalınlığı azalır. İyon değeri de çift tabaka kalınlığını etkiler. Al^{3+} gibi üç değeri bir katyon, Na^+ gibi tek değeri bir katyona göre çift tabakayı daha çok sıkıştıracağından ζ -potansiyeli değeri daha fazla düşüşe neden olur. İnorganik iyonlar yüklü yüzeyler ile iki yolla etkileşebilir. Birincisi IEP üzerinde hiçbir etkisi olmayan non-spesifik iyon adsorpsiyonu, ikincisi ise IEP değeri sebev olan spesifik iyon adsorpsiyonudur. Tanecik yüzeyine iyonların spesifik adsorpsiyonu düşük derişimlerde bile ζ -potansiyeli değeri çarpıcı değeri sebev olur. Bazı durumlarda spesifik iyon adsorpsiyonu yüzey yükünün türünü değeriştirebilir.

2.6. Elektoreoloji

Maddenin akış ve deformasyonunu inceleyen bir bilim dalı olan reoloji, Yunanca akış anlamına gelen “rheo” kelimesinden türemiş bir sözcüktür. Maddelerin akış davranışları uygulanan çeşitli etkiler altında değerişiklik göstermektedir. Maddelerin akış özelliklerinde meydana gelen değerişimlerin elektrik alan kuvveti (E) etkisi ile değerişmesine elektoreoloji (ER), manyetik alan kuvveti etkisi ile değerişmesine ise magnetoreoloji (MR) denmektedir.

Tarihte ER olayının ilk adımı 1896 da Alexander Wilmer Duff tarafından atılmıştır. Duff, gliserin, kunduz yağı ve ağır parafin üzerinden elektrik alan geçirerek viskozitelerindeki küçük değerişimleri gözlemlemiştir [46]. Yine 19. yüzyılda Priestley ve Wincles, nötral parçacıkların dielektrik duyarlılıktaki süspansiyon ortamından elektrik geçirilmesiyle birbirine bitişik inci tanecikleri gibi sıralandığını keşfetmişlerdir. Ancak elektoreolojik ve magnetoreolojik parçacıklarla aktif olarak çalışılmaya başlanması, 1940’larda Willis M. Winslow tarafından değeriştirildi. Winslow’ un 1940’larda aldığı üç patentten [47, 48, 49] ilki 1947’de ER akışkanın tork şanzımanında uygulanmasıyla ilgili olarak verildi. Daha sonra araştırma

sonuçlarını yayınlamasıyla ER bilimi doğmuş oldu ve onu keşfeden bilim adamının ismine atfen “Winslow Etkisi” olarak anıldı [50].

2.6.1. ER materyaller

Elektroreolojik akışkanlar (ERA), bir elektrik alanın mevcudiyetinde fiziksel halini değiştiren maddelerdir. Elektroreolojik bir akışkan, etkisinde kaldığı alanın şiddetine bağlı olarak su gibi serbestçe akabilir, bal gibi süzülebilir ya da jelatin gibi katılaşabilir. Gerçektende birkaç milisaniye içinde ERA bir halden diğerine geçebilmektedir [51, 52].

ERA; yalıtkan bir sıvı içinde süspansiyon halindeki mikroskobik parçacıklardan meydana gelir. Süspansiyon, belirli madde parçacıklarının bir akışkan içinde çözünmeden ve dibe çökmeden karışmış olması halidir. Elektroreolojik akışkanda kullanılan taşıyıcı sıvı ile tanecikler arasındaki dielektriksel uyum, ER etkide artış sağlar. İletken polimerler; elektriksel özelliklerinin modifiye edilebilirliklerine bağlı olarak, ER malzemelerin önemli bir sınıfını oluştururlar. ER malzemelerin elektrik alan kuvvetinin etkisiyle viskozitelerinde birkaç milisaniyede gösterdikleri artış, titreşimin kontrol edilebilmesi ve enerjinin aktarılabilmesi için eşsiz bir mekanizma sergiler. Yarı iletkenlerden daha düşük iletkenlik değerlerine sahip tanecik içeren süspansiyonların ER aktivitesi, genellikle hidrofilik katkılara bağlıdır. Bu hidrofilik etki, tanecik yüzeyini aktive ederek taneciklerin kutuplanmasına sebep olur. Hem organik hem de inorganik tanecikler için aktive edici olarak en çok su kullanılır. Katkı maddesi olarak yüzey aktif maddeler, gliserin, etil alkol ve su gibi diğer polar sıvılar da önerilir [53]. ERA’nın elektrik alan kuvvetinin etkisiyle katılaşması şöyle açıklanır: Süspansiyonlara uygulanan elektrik alan kuvvetinin etkisiyle hemen hemen tüm tanecikler zıt yüklü kutuplarının yan yana dizildiği bir yapı oluşturur. Bu zıt kutuplar arasındaki çekim kuvveti parçacıkları birbirine yapıştırır. Birbirini izleyen parçacıklar tıpkı ipe dizilen zincirler gibi uç uca eklenerek sıralanır. Elektroreolojik bir akışkan içerisinde parçacıklar tarafından oluşturulan zincirler akışkan kabının bir ucundan diğer ucuna doğru hızla büyür. Elektroreolojik etki bu zincirlerden meydana gelen kayma geriliminden kaynaklanır. Süspansiyonun kayma gerilimi büyük ölçüde tanecik derişimlerine bağlıdır. Akışkan içerisindeki dağılmış tanecik derişimi ne

kadar fazla ise, akışkanın kayma gerilimi o kadar fazladır, ancak bu du çökelme problemleri ile sınırlıdır.

İdeal bir elektoreolojik akışkanın şu özelliklerde olması beklenir:

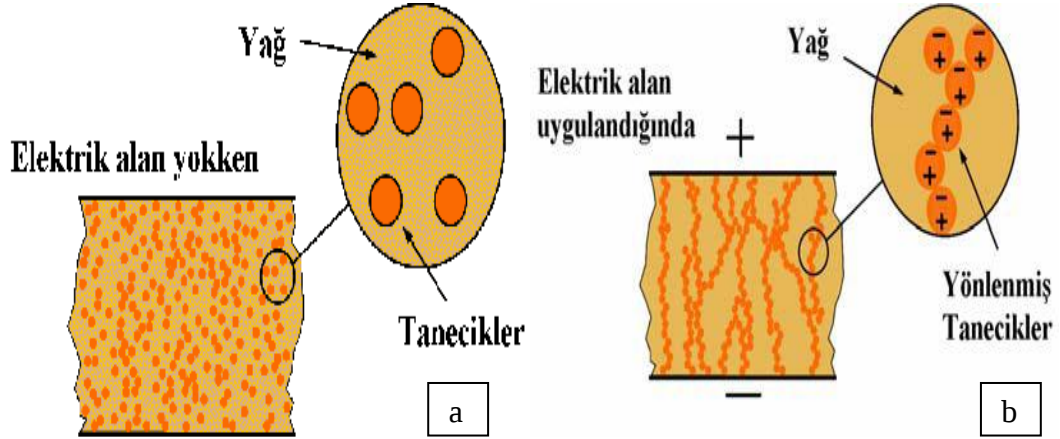
- istenildiğinde 10 kPa'dan daha yüksek bir gerilim göstermeli,
- $j = 20 \mu\text{Acm}^{-2}$ den daha az bir akım yoğunluğuna sahip olmalı,
- geniş çalışma sıcaklığı aralığına sahip olmalı, $T = -30^{\circ}\text{C}$ ile $+120^{\circ}\text{C}$ arasında yüksek ER etkiye sahip olmalı,
- kısa karşılık verme zamanına sahip olmalı, (ER akışkanlar 10^{-3} saniyede karşılık verebilirler),
- fiziksel ve kimyasal olarak dayanıklı olmalı,
- çökelme ve maddenin bozunması gibi problemleri olmamalı,
- tanecik boyutu $d_{0,5} = 0,1$ ile $100 \mu\text{m}$,
- hacim kesri $\phi = \% 5-50$
- $E = 0,5$ ile 3 kV/mm olmalı [54].

Genellikle ER akışkanların çoğu için üç bileşenden söz edilir: (i) dağılan faz, (ii) dağıtıcı sıvı faz ve (iii) bazen ortama küçük miktarda ilave edilen inorganik tuzlar ve su gibi promoterlar (aktive edici). ER akışkanlar homojen ya da heterojen olabilir. Heterojen olanlar; inorganik, organik ya da polimerik tanecikler gibi maddeler, inorganik grup ise, oksit ve oksit olmayan materyalleri içerir ve bunlar tamamen farklı ER etkiye sahiptirler.

2.6.2. Elektoreolojik akışkanlarda yapı oluşumu

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

milisaniye içerisinde bu yapının bütün fiziksel ve mekanik özellikleri değişir [55]. ER etki bu değişimler sonucunda oluşur.



Şekil 2. 4. Silikon yağı içerisinde dağılmış TiO_2 , PIN, SPIN, K1, K2, SK1, SK2 taneciklerine elektrik alan uygulandığında oluşan değişikliklerin şematik gösterilişi. (a) Elektrik alan uygulanmadan önce (b) Elektrik alan uygulandığında ER taneciklerin durumu

2.6.3. Elektoreolojik akışkanların reolojisi

Bir katının akış davranışı, deformasyon sonucunda boyutlarındaki değişim ile olurken sıvılarda ise malzemenin akışı deformasyon olarak tanımlanır. Bir başka deyişle sıvılar için reoloji, akışkanlığın bilimidir. Reolojinin temel parametreleri, kayma gerilimi (τ), kayma hızı ($\dot{\gamma}$), kayma gerinimi (γ), dinamik viskozite (η) ve kinematik viskozitedir (ν). Kayma gerilimi, kuvvetin (F) etkin alana (A) bölünmesi ile hesaplanabilir:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.1)$$

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

olarak geri kazanılmaz ve ısı olarak yok olur. Tersinir deformasyonda kullanılan enerji geri kazanılır.

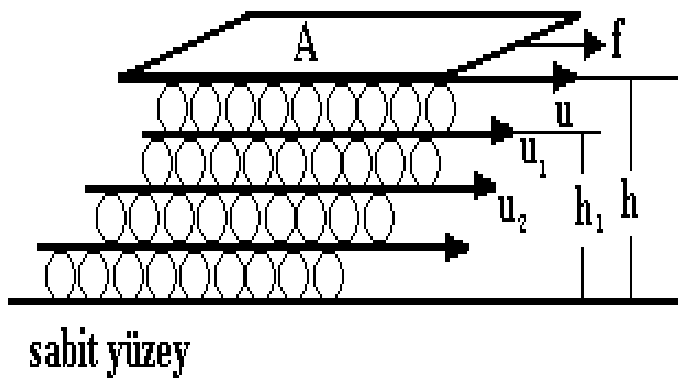
Bir viskoz akışkanın deformasyonu, kayma hızı ($\dot{\gamma}$) ile kayma gerilimine (τ) bağlıdır. Kayma gerilimi ve kayma hızı bilindiği zaman viskozite (η) ve kinematik viskozite (ν) hesaplanabilir:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{du/dy} \quad (2.2)$$

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.3)$$

ρ : yoğunluk (kg/m^3)

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Şekil 2.5.'de viskozite olayı fiziksel olarak gösterilmektedir [56].



Şekil 2. 5. Viskozite olayı. f: sürtünme kuvveti, A:Yüzey alanı, u: bağıl hız, h: tabaka kalınlığı

Newton'a göre viskozite Eşitlik 2.3'de verildiği gibi tanımlanmaktadır. Burada olduğu gibi viskozitenin kayma hızından bağımsız olması durumunda akışkan

Newtonian'dır. ER özellik gösteren akışkanlar, Newtonian davranıştan sapma gösterirler ve Non-Newtonian akışkan olarak adlandırılırlar. Bu durumda kayma gerilimi kayma hızının üstel değerleriyle değişir. Reolojik akışkanlar için, kayma gerilimi aşağıdaki eşitlikten de hesaplanabilir:

$$\tau = \tau_E + \tau_V \quad (2.4)$$

Burada , τ_E uygulanan dış elektrik alanın etkisi altındaki kayma gerilimi (bu ayrıca Bingham kayma gerilimi olarak ta adlandırılır) ve τ_V elektrik alan yokken akıştaki dirençtir. τ_V hidrodinamik veya viskoz bileşen olarak da adlandırılabilir.

Bir akışkanın ER yanıt vermesinin sebebi, sürekli faza uygulanan sabit E ile birlikte dağılmış parçacıkların polarize olmasıdır. E uygulanmasıyla komşu parçacıklar birbirini çekmekte, elektrotlara dik lif yapıları oluşmaktadır. Oluşan bu yapılar, süspansiyonun reolojisinde ilginç değişiklikler meydana getirir. Süspansiyonun viskozitesinde büyük artışlar ortaya koyar. Sonuç olarak süspansiyonların reolojik özellikleri; parçacıklardan lif yapıları oluşturan E ile bu yapıları deforme edip bozma eğilimindeki akış kuvvetleri arasındaki dengeye bağlıdır.

Bir ER akışkanın reolojik özellikleri, E uygulandığında, Newtonian'dan Bingham türü akışa geçiş sergiler. Bir ER akışkanın herhangi bir E değerinde kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki bağıntı, Eşitlik 2.5 ile verilmektedir [57].

$$\tau = \tau_E + \eta_s (\dot{\gamma})^n \quad (2.5)$$

Burada, τ_E Bingham akma gücü olarak adlandırılan polarizasyon katkısı, η_s ise $E = 0$ kV/mm'de süspansiyonun dinamik viskozitesi ve $\dot{\gamma}$ kayma hızıdır. Bingham materyalleri belli bir akış indeksine sahip plastik kütlelerdir. Bingham plastik akışkanları için, Newtonian modeli:

$$\tau = \tau_v + \eta \left(\frac{du}{dy} \right)^n, \text{ eğer } \tau > \tau_y \text{ ise} \quad (2.6)$$

Burada, τ_y limit akma gerilimi ve $(du/dy)^n$ akma oranının hız gradientidir. Bu eşitliğe göre $n = 1$ olduğunda reolojik davranışlar Newtonian, $n < 1$ olduğunda kayma incelmeleri türünden, $n > 1$ olduğunda ise kayma kalınlaşması türünden Non-Newtonian olarak adlandırılır.

ER akışkanların reolojisiyle ilgili verilmesi gereken bir başka kavram da Mason sayısıdır (M_n). Bu karakteristik sayı, viskoz kuvvetlerin elektriksel kuvvetlere oranı olarak tanımlanır.

$$M_n = \frac{\text{Viskoz kuvvetler}}{\text{Polarizasyon kuvvetleri}} \quad (2.7)$$

2.6.4. ER aktivite üzerine etki eden önemli parametreler

ER aktivite üzerine etki eden önemli parametreler olarak uygulanan elektrik alan kuvveti [58, 59, 60], kayma hızı, elektrik alan frekansı [61, 62], tanecik iletkenliği [63], tanecik dielektrik özellikleri [64, 65, 66, 67], tanecik hacim kesri [68], koloidal kararlılık [69, 70, 71], promoter [72], sıcaklık [73], tanecik boyutu [74], dağıtıcı yalıtkan sıvı ortam vb parametreler sayılabilir. Bunlar ile ilgili detaylı bilgiye verilen kaynaklardan ulaşılabilir.

2.7. Elektroeolojik Akışkanların Kullanım Alanları

Bir ER akışkan E etkisiyle hızlı, etkili ve tersinir bir şekilde sıvı halden katımsı hale geçmektedir. Bu özelliği sayesinde mekanik hareketlerin iletimi ve kontrolünde mekanik-elektronik arayüz olarak kullanılabilir. Debriyaj [75], fren [76], titreşim sönümleyen sistemler [77], hareket sağlayan sistemler [78], hidrolik valfler ve robot kontrol [79] sistemleri gibi alanlarda birçok ER cihazı rapor edilmiş ve patentleri alınmıştır. Bu cihazlar arasında titreşim azaltıcı sistemler, ER akışkanın çok yüksek

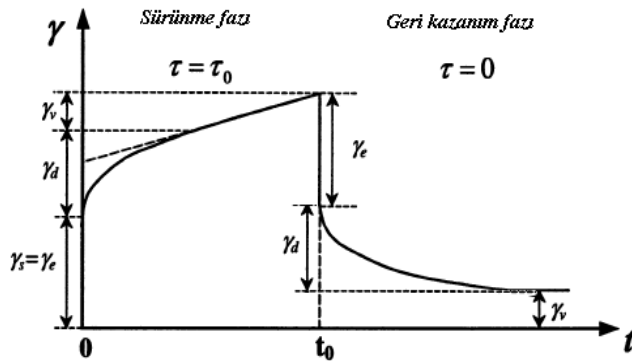
akma verimine veya geniş sıcaklık aralığına sahip olmasını gerektirmediği için oldukça yoğun ilgi görmektedir. Titreşim sönümleyiciler, robot kolları, mil yatak sönümleyicileri, sismik kontrol sistemleri önerilen titreşim azaltıcı sistemlerden bazılarıdır [80].

ER cihazları tam olarak ticari ürünlere dönüştürülememişlerdir. Bunun temel sebepleri (a) yeterince büyük akma veriminin sağlanamaması; (b) ER etkinin 100 °C'den sonra keskin bir düşüş göstermesinden dolayı geniş bir çalışma sıcaklık aralığının olmaması; (c) zayıf çökelme kararlılığı göstermesi; (d) bir kere kirlendikten sonra fonksiyonelliğini kaybetmesi şeklinde sıralanabilir. ER teknolojisi bu sorunlar aşıldığı an bir sıçrama gösterecektir [81].

2.8. Sürünme-Geri Kazanım Testleri

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

Sürünme fazı



Şekil 2. 6. Lineer viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerininin zamanla değişimi.

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

$$\gamma_c(t) = \gamma_s(t) + \gamma_d(t) + \gamma_v(t) \quad (2.8)$$

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

Lineer viskoelastik malzemede, γ_s malzemenin elastiklik özelliğini temsil etmektedir. γ_s tersinir olup τ_0 kaldırıldığında gözden kaybolur ve geri kazanımda γ_e olarak temsil edilir. İkinci bileşen γ_d , geciken elastik gerinimi temsil eder ve zamana bağlı azalan bir eğilim gösterir. Tamamen geri kazanım için zaman gerektirir ve bu durum polimerik malzemede zincir çözülmesine atfedilebilir. Üçüncü bileşen γ_v , gerinimin tersinmez bileşeni olan viskoz akıştır ve lineer olarak artış gösterir (Şekil 2.6.).

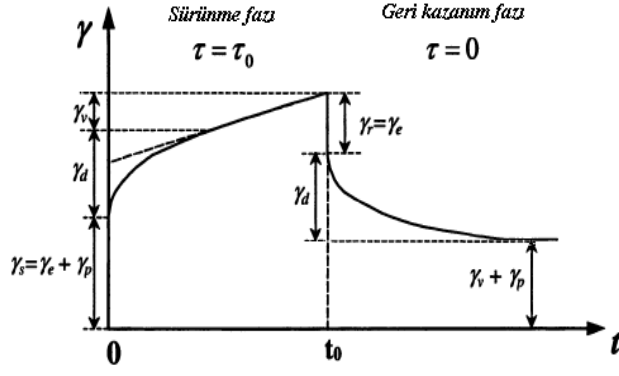
Geri kazanım fazı

Şekil 2.7.'de malzeme üzerindeki gerilim kaldırıldığında anlık elastik tepki (γ_e) hemen, geciken elastik tepki (γ_d) ise kademeli olarak geri kazanılır. Bu nedenle zamana bağlı geri kazanılan gerinim $\gamma_R(t)$ Eş. 2.9'daki gibi gösterilir,

$$\gamma_R(t) = \gamma_e + \gamma_d(t) \quad (2.9)$$

Lineer viskoelastik malzemelerde γ_s , gerilim kaldırıldığı zaman tamamen geri kazanılır ($\gamma_s = \gamma_e$). Ancak lineer olmayan viskoelastik malzemelerde γ_s , elastik (γ_e) bileşen ve plastik (γ_p) bileşeni de içerir ($\gamma_s = \gamma_e + \gamma_p$). Şekil 2.6'de görüldüğü gibi $\gamma_r = \gamma_e$ olup gerilim kaldırıldıktan sonra viskoz (γ_v) ve plastik deformasyonlar (γ_p) geri kazanılamaz. Ayrıca geri kazanım fazında hem lineer hem de lineer olmayan viskoelastik malzemelerde zamanla geri kazanılabilir gerinim (γ_R), elastik geri kazanıma da eşit olan anlık bileşen (γ_r) ve (γ_d) şiddetindeki zamana bağlı bileşenlerden oluşur. Bu durumda zamanla kazanılabilen gerinim aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

$$\gamma_R = \gamma_e + \gamma_d \quad (2.10)$$



Şekil 2. 7. Lineer olmayan viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerinimin zamanla değişimi.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

<u>Kimyasal Maddeler ve özellikleri</u>	<u>Temin Edilen Üretici Firma</u>
İndol (%99 saflıkta)	Merck
Demir (III) Klorür (Susuz, %98 saflıkta)	Merck
Potasyum tiyosiyanat (% 98 saflıkta)	Merck
Kloroform ($\rho = 1,481 \text{ g mL}^{-1}$, %99 saflıkta)	Carlo Erba
Aseton ($\rho = 0,790 \text{ g mL}^{-1}$, %99 saflıkta)	Merck
H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ g mL}^{-1}$)	Emir Kimya
HCl ($\rho = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$)	Emir Kimya
Silikon yağı ($\eta = 200 \text{ mPa s}$; $\rho = 0,97 \text{ g cm}^{-3}$ ($T=25^\circ\text{C}$ 'de); $\varepsilon = 2,61$)	Aldrich
Titanyum dioksiti, anataz (<25 nm, %99,7 saflıkta)	Aldrich
Sodyum dodesilsülfat (%90 saflıkta)	Merck

3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.2.1. Vakum etüvü

Sentezlenen PIN, SPIN ve K1, K2, SK1, SK2 nanokompozitler Heraeus D-6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

3.2.2. Öğütme işlemi

PIN, SPIN, K1, K2, SK1 ve SK2 numuneler Gazi Üniversitesi Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde "Speks 8000M" bilyalı değirmen ile tanecik boyutunu küçültmek amacı ile 3 saat süreyle öğütüldü.

3.2.3. Tanecik boyutu ölçümleri

Öğütülen örneklerin ve TiO_2 ' in tanecik büyüklüğü, Malvern Nano-ZS marka zeta-sizer cihazı ile ölçüldü.

3.2.4. Manyetik duyarlılık ölçümleri

PIN, SPIN, TiO_2 , K1, K2, SK1 ve SK2 numunelerin gram başına manyetik süseptibilite (X_g) ölçümleri Sherwood Scientific, MKI Model Gouy terazisi ile $22^\circ C$ sıcaklıkta yapıldı. Öğütülerek ince toz haline getirilmiş olan örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan Pyreks tüp içerisine yüksekliği 1,5 cm'den az olmayacak şekilde konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı. X_g değerleri Eş.3.1 kullanılarak hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{std} l (R - R_0)}{1 \times 10^9 m} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte,

X_g : gram manyetik duyarlılık,

C_{std} : kalibrasyon sabiti,

R_0 : boş tüpün hassaslık değeri,

R : numune ve tüpün hassaslık değeri,

l : numunenin tüp içerisindeki boyu,

m : numunenin kütlesini ifade etmektedir.

3.2.5. Element analizi

Örnek bileşimi hakkında bilgi edinmek amacı ile ODTÜ Merkezi laboratuvarlarında, PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1, SK2 numunelerin %C, %H, %N ve %S içerikleri, LECO CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile yapıldı.

3.2.6. Pellet Hazırlama

İletkenlik ölçümleri ve dielektrik ölçümleri için PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1, SK2 numuneleri belli bir kütlede tartıldı ve 0,5 toncm⁻² basınç altında pelletler haline getirildi. Pelletlerin kalınlıkları Mitotoyo dijital kumpas ile ölçüldü ve ölçümler yapılmaya kadar desikatörde muhafaza edildi.

3.2.7. Görünür yoğunluk ölçümleri

Pellet haline getirilmiş olan tüm numunelerin görünür yoğunlukları, kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Silindirin hacmini veren $V = \pi r^2 h$ formülünden pelletin hacmi gcm⁻³ cinsinden hesaplandı. Sonra pelletler tartılarak kütleleri (m) belirlendi ve $d = m/V$ formülü kullanılarak örneklerin görünür yoğunlukları hesaplandı.

3.2.8. Dielektrik sabiti ve iletkenlik ölçümleri

PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1 ve SK2 numuneleri pelletlerinin dielektrik sabitleri Gazi Üniversitesi FEF Fizik Bölümü'nde bulunan HP 4192 A LF Empedans Analizörü cihazında Ohm yasasına göre potansiyel taraması yapılarak ölçüldü. 20°C sıcaklık ve 1 MHz frekansta yapılan ölçümlerden elde edilen verilerden yararlanılarak örneklerin dielektrik sabitleri Eş. 3.2 kullanılarak hesaplandı:

$$C = \varepsilon_o \varepsilon \frac{d}{A} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

C: kapasitans,

ε_o : boşluğun dielektrik sabiti,

ε : örneğin dielektrik sabiti,

d: numune kalınlığı,

A: numune yüzey alanını ifade etmektedir.

Empedans Analizörü ile iletkenlik ölçümü

PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1 v e SK2 numuneleri pelletlerinin iletkenlik değerleri Gazi Üniversitesi FEF Fizik Bölümü'nde bulunan HP 4192 A LF Empedans Analizörü cihazında Ohm yasasına göre potansiyel taraması yapılarak ölçüldü. 20°C sıcaklık ve 1 MHz frekansta yapılan ölçümlerden elde edilen verilerden yararlanılarak örneklerin iletkenlik değerleri Eş. 3.3 kullanılarak hesaplandı:

$$Y = \frac{1}{Z} = G + jwC \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

Y: empedans,

Z: admitans,

G: iletkenlik,

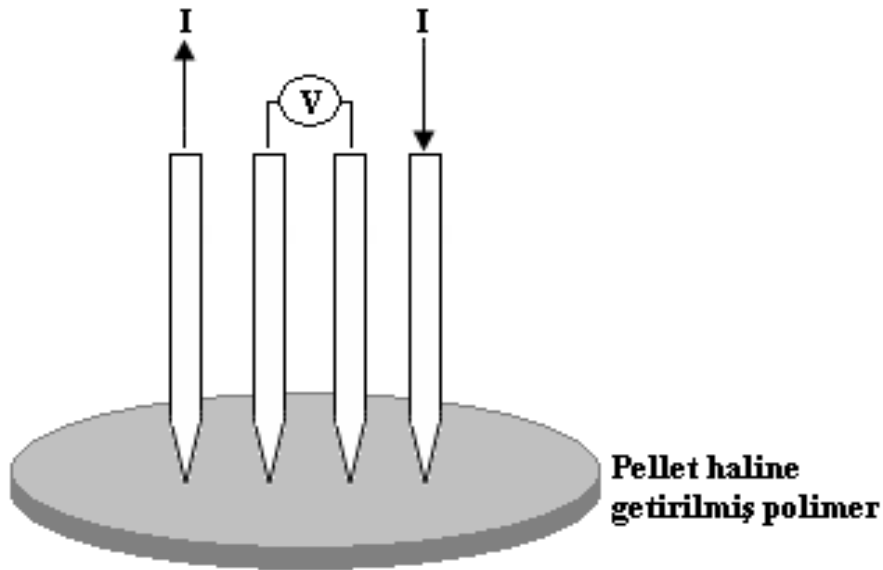
j : katsayı,

w : açısal frekans,

C: kapasitans olarak ifade edilmektedir.

Dört nokta iletkenlik ölçer ile iletkenlik ölçümü

Pellet haline getirilen PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1, SK2 numunelerin iletkenlik ölçümleri için, PC Card 1716 model bilgisayarlı iletkenlik ölçer cihazı kullanıldı. Pellet haline getirilen numunelerin iletkenlik ölçümleri DC veya AC kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile ölçülebilir. Doğru akım ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinde geçtiği halde, ac ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür. En sık kullanılan teknik Van Der Pauw tarafından geliştirilen Dört Nokta Tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere Şekil 3.1’de gösterildiği gibi dört adet elektrot temas ettirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür.



Şekil 3. 1 Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü

Polimerin iletkenliği Eş 3.4 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \frac{I}{V} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte;

σ : İletkenlik (Scm^{-1}),

d: Numunenin kalınlığı,

I: Numuneden geçen akım,

V: Numuneye uygulanan potansiyeldir.

PIN, SPIN, TiO_2 , K1, K2, SK1, SK2 numunelerin iletkenlikleri dört nokta tekniği kullanılarak ölçüldü. Numuneler 0,085 g standart kütlede tartıldı ve $0,5 \text{ toncm}^{-2}$ basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin dc iletkenlikleri prop aralığı 1 mm olan dört nokta aleti ile oda sıcaklığında ölçüldü.

3.2.9. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Örneklerin FTIR spektrumları saf, kuru ve spektroskopik saflıktaki KBr içinde disk hazırlanarak Mattson 1000 model infrared spektrometresi kullanılarak alındı.

3.2.10. Termal analiz (TGA)

PIN, SPIN, TiO_2 , K1, K2, SK1, SK2 numunelerin ısısal bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları, $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde, $5^\circ\text{Cdakika}^{-1}$ ısıtma hızında, $25\text{--}900^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında Seteram marka Simultaneous TG/DTA model termal analiz cihazı ile ODTÜ Merkez Laboratuvarında incelendi.

3.2.11. X-ışını kırınımı (XRD)

Toz halindeki PIN, SPIN, TiO_2 , K1, K2, SK1 ve SK2 numunelerin ODTÜ Merkezi Laboratuvarlarında Cu X-ışın tüplü Philips PW 3717/1830 marka X-ışınları kırınımı

cihazı ile dalga boyu $\lambda = 0,15406$ nm olan CuK_α ışınlarının birinci mertebeden ($n = 1$) kırınım açıları ölçülerek XRD desenleri belirlendi (Radyasyon kaynağı tüp voltajı 40 kV, tüp akımı 40 mA, tarama hızı 6°s^{-1} ve tarama aralığı $2 \leq 2\theta \leq 70^\circ$). Her pike karşılık gelen düzlemler arası $d_{\text{aralık}}$, XRD desenlerindeki piklerden θ açıları alınarak Bragg tarafından türetilen $n\lambda = 2d\sin\theta$ şeklindeki bağıntıdan hesaplandı.

3.2.12. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Altın/Palladyum kaplanmış PIN, SPIN, TiO_2 , K1, K2, SK1, SK2 numunelerin yüzey morfolojileri değişik büyütmelerde, ODTÜ Merkezi Laboratuvarlarında QUANTA 400F model taramalı elektron mikroskobunda incelendi.

3.2.13. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM)

Seçilen TiO_2 , ve K2, SK2 nanokompozitlerin TEM mikrografları Bilkent Üniversitesi UNAM’da Tecnai G² F30 cihazı ile alındı.

3.2.14. Süspansiyonların hazırlanması

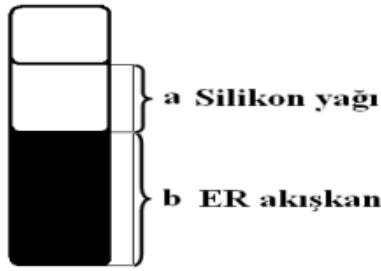
Öğütülerek belirli tanecik büyüklüğüne getirilen ve 24 saat 70°C ’de vakum etüvünde kurutulan numunelerin ve hazır temin edilen TiO_2 ’in, SO içinde çeşitli hacim kesirlerinde ($\phi = \%5\text{-}\%25$ V/V tüm numuneler için, $\phi = \%5\text{-}\%15$ V/V TiO_2 için) süspansiyonları hazırlandı ve aşağıda tarif edildiği şekilde çökelme kararlılıklarına bakıldı. Ardından ER çalışmalara geçildi.

3.2.15. Çökelme kararlılığı tayini

Numunelerin koloidal kararlılıklarının tayini amacıyla SO içerisinde hazırlanan süspansiyonlar, 25°C ’daki sabit sıcaklık su banyosunda 25 gün süreyle bekletildi. Koloidal kararlılığa derişimin etkisini incelemek amacıyla yukarıda belirtilen numunelerden yine yukarıda belirtilen çeşitli hacim kesirlerinde hazırlanan

süspansiyonlarda çalışıldı. İlk çökelmenin görüldüğü gün süspansiyonun koloidal kararsızlık süresi olarak tespit edildi. Eş. 3.5’den yararlanarak çökelme kararlılığı oranları hesaplandı.

$$\text{Çökelme Oranı} = \frac{b}{(a+b)} \times 100 \quad (3.5)$$



Şekil 3. 2. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökelmenin şematik gösterimi

3.2.16. Elektrokinetik ölçümler

Numunelerin elektrokinetik ölçümleri Lazer Doppler Elektrophoresis tekniği ile çalışan Malvern Nano-ZS marka zeta-sizer cihazı ile yapıldı. Yüklü bir parçacık, bir hücre içerisinde bulunan iletken bir çözelti içerisine konulup bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektrik alan (E) uygulandığında parçacıklar kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket eder. Bu hareketin hızı ise parçacığın ζ -potansiyeli ile doğru orantılıdır. Yani parçacığın ζ -potansiyeli ne kadar yüksek ise parçacığın hareket hızı da o oranda yüksek olacaktır. İşte parçacıkların bu hareketi ve mobilitesi (U) bir mikroskopla kullanıcı tarafından veya Lazer Doppler tekniği ile cihazlar tarafından gözlenir ve ölçülür. Bu şekilde belirlenen parçacığın elektrik alanda hareket hızı (elektroforetik mobilitesi) Henry denklemi Eş. 3.7 yardımıyla zeta potansiyeline çevrilir.

$$U = \frac{V}{E} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte;

U = Mobilite,

V = H_{1Z} ,

E = Elektrik alandır.

Henry denklemi;

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (3.7)$$

U_E = Elektroforetik mobilite,

ε : Dielektrik sabiti,

ζ : Zeta potansiyeli,

$f(ka)$: Henry fonksiyonu,

η : Viskozitedir.

Zeta potansiyeli ölçümleri için numunelerden (PIN, SPIN, TiO_2 , K1, K2, SK1 ve SK2) 0,01g alınarak balon jojeler içerisinde üzerleri saf su ile 100 mL ye tamamlandı ve koloidal dispersiyon içerisindeki örnek derişimi 0,1g/L ye getirildi. Hazırlanan numunelere yarım saat süresince $f = 50$ Hz ultrasonik uygulandı ve iyonik denge sağlanması için ölçümlerden önce en az 2 saat bekletildi. Ölçümler için tüplerin tam orta kısımlarından numuneler alındı.

Örneklerin hepsinde zeta potansiyeli üzerine sabit sıcaklıkta pH'nın etkisi araştırıldı. Tüm örneklerde ζ -potansiyeli üzerine; çeşitli değerliklere sahip NaCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$, Na_2SO_4 gibi katyonik ve anyonik tuzların etkisinin ardından, katyonik yüzey aktif madde (CTMAB), anyonik yüzey aktif madde (sodyumdodesilsülfat (NaDS)), non-iyonik yüzey aktif madde (Triton-X) ve sıcaklığın etkileri araştırıldı.

3.2.17. Elektroeometre ile yapılan ölçümler

SO içerisinde hazırlanan numunelere (PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1, SK2) ait süspansiyonların, ER aktiviteleri üzerine kayma hızı, derişim, sıcaklık, elektrik alan kuvveti ve frekansın etkileri araştırıldı. Bu amaçla Thermo-Haake RS600 model, 0,001-1500 s⁻¹ aralığında kayma hızı sağlayabilen, 35 mm çapında paralel plakalı tork elektroeometre kullanıldı. Beş farklı hacim kesrinde (ϕ = %5-%25) hazırlanan süspansiyonların ER davranışları üstteki parametrelerin bir fonksiyonu olarak ölçülerek değerlendirildi.

3.1.18. Sürünme-geri kazanım ölçümleri

Elektroeolojik ölçümlerin ardından tüm numunelere viskoelastik özelliklerini belirlemek amacıyla sürünme-geri kazanım testleri uygulandı.

3.2.19. Otomobil amortisöründe yapılan titreşim sönümlleme çalışmaları

SO, %5 TiO₂ içeren TiO₂/SO ve %10 TiO₂ içeren TiO₂/SO süspansiyonlarının (ϕ = %10) dış elektrik alan kuvveti altında titreşim sönümlleme kapasitesi ölçüldü. Bu amaçla dışarıdan elektrik uygulanabilecek şekilde modifiye edilen (iç tüp anot ve dış tüp katot olarak) Skoda otomobil amortisörü içersine 250 mL numune konuldu. Hacettepe Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Otomotiv Anabilimdalı'nda bulunan Roehrig 20VS marka amortisör test cihazında deneyler $E = 0, 0,3, 0,5, 0,8$ ve 1 kV/6 mm aralığında gerçekleştirildi. Amortisör cihaza bağlandıktan sonra 3 dakika boyunca 0,2 m/s hızla amortisör kararlılığını sağlamak amacıyla amortisör alıştırmaları yapıldı. Shock 6.3 amortisör test programı üzerinden aşağıda verilen test parametreleri ayarlandı:

Amplitude (uyartım genliği) = 25,12 mm

Test Sıcaklığı = 25°C

Maksimum test hızı = 0,1m/s

Frekans = 0,63 Hz

Giriş Dalgası Şekli (input) = Sinüs

Dış elektrik alan kuvveti altında otomobil amortisörü içerisinde titreşim sönümlerme deneyleri sırasında her elektrik alan değiştirildiğinde yeni teste başlamadan önce önceki elektrik alanda oluşan yapının bozulması amacıyla 30 saniye süreyle amortisör ölçüm alınmadan boşa çalıştırıldı ve daha sonra ölçüm alındı. Alınan ölçümlerden amortisör piston hızına karşılık sönümlerme grafiği ve amortisörün yer değiştirmesine karşı sönümlerme kuvveti grafikleri cihazın yazılım programı tarafından çizildi. Buradan elde edilen veriler ile de elektrik alan kuvvetine karşı maksimum sönümlerme kuvveti grafiği çizilerek otomobil amortisörü içerisindeki ER sıvısının titreşim sönümlerme kapasitesi belirlendi.

3.3. Poliindol (PIN) Sentezi

Kimyasal yöntemle PIN sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 ve çözücü olarak CHCl_3 kullanıldı. Polimerleşme için $n_{\text{monomer}}:n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 2:3 olacak şekilde alındı. Bu amaçla 2,09 g indol ve 4,34 g susuz FeCl_3 kullanıldı. Önce FeCl_3 üç boyunlu balona konulup, üzerine 30 mL CHCl_3 eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında 10–15°C aralığında karıştırırken ortamdan $\text{N}_2(\text{g})$ geçirilmeye başlandı. $\text{N}_2(\text{g})$ ilk 10 dak geçtikten sonra, 20 mL CHCl_3 ile hazırlanan indol çözeltisi damlatma hunisinden damla damla balonun içerisine eklendi. Bu karışımdan yarım saat daha $\text{N}_2(\text{g})$ geçirildikten sonra 5 saat ortam sıcaklığı 10–15°C aralığında tutularak karıştırıldı. Süre sonunda oluşan PIN, gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompu vasıtasıyla 90°C'daki sıcak saf su ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi eklenerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar yıkamaya devam edildi. Elde edilen PIN vakum etüvünde 70°C'da 48 saat süre ile

kurutuldu. Ürün havanda dövüldükten sonra bir gece daha etüvde kurutuldu. Koyu haki yeşil renkte 1,89 g PIN kütlece %90,8 verimle sentezlendi. Sentezlenen ürünler karakterizasyon çalışmaları ve ER ölçümlerde kullanmak amacıyla kapaklı numune kaplarına alındı.

3.4. Yüzey Aktif Madde (NaDS) Varlığında Poliindol (SPIN) Sentezi

Kimyasal yöntemle SPIN sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 , çözücü olarak CHCl_3 ve yüzey aktif madde olarak NaDS alındı. Polimerleşme için $n_{\text{monomer}}:n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 2:3 ve $n_{\text{monomer}}:n_{\text{NaDS}}$ oranı 7:1 olacak şekilde alındı. Bu amaçla 2 g indol, 4,154 g susuz FeCl_3 ve 0,703 g NaDS kullanıldı. Önce indol ve NaDS üç boyunlu balona konulup, üzerine 25 mL CHCl_3 eklendi. Bu karışım önce manyetik karıştırıcıda 30 dak karıştırıldı ve sonra geri soğutucu altında 10–15°C aralığında karıştırırken ortamdan $\text{N}_2(\text{g})$ geçirilmeye başlandı. $\text{N}_2(\text{g})$ ilk 10 dak geçtikten sonra, 30 mL CHCl_3 ile hazırlanan FeCl_3 karışımı damlatma hunisinden damla damla balonun içerisine eklendi. Bu karışımdan yarım saat daha $\text{N}_2(\text{g})$ geçirildikten sonra 5 saat ortam sıcaklığı 10–15°C aralığında tutularak karıştırıldı. Süre sonunda oluşan SPIN, gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompu vasıtasıyla 90°C'daki sıcak saf su ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi eklenerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar yıkamaya devam edildi. Elde edilen SPIN vakum etüvünde 70°C'da 48 saat süre ile kurutuldu. Ürün havanda dövüldükten sonra bir gece daha etüvde kurutuldu. Koyu haki yeşil renkte, %1,98 NaDS içeren 2,41 g SPIN kütlece %89 verimle sentezlendi. Sentezlenen ürünler karakterizasyon çalışmaları ve ER ölçümlerde kullanılmak üzere kapaklı numune kaplarına alındı.

3.5. Poliindol/ TiO_2 Nanokompozitlerin Sentezi

Yerinde polimerleşme yöntemi ile nanokompozit sentezinde, dopant olarak FeCl_3 ve çözücü olarak CHCl_3 kullanıldı. Nanokompozit sentezi için, $n_{\text{monomer}}:n_{\text{yükseltgen}}$ oranı

2:3 alındı. Kütlece iki farklı bileşimde PIN içeren K1 ve K2 kodlu PIN/TiO₂ hibrit nanokompozitleri aşağıda açıklandığı şekilde sentezlendi. K1 nanokompoziti için, $m_{\text{indol}}:m_{\text{TiO}_2}$ oranı 1:4 olarak alındı ve bu amaçla 2,73 g indol ve 5,67 g susuz FeCl₃ kullanıldı. Önce 0,6 g TiO₂ üç boyunlu balona konulup, üzerine 25 mL CHCl₃ eklendi. TiO₂'nin CHCl₃ içerisinde tamamen dağılmasını sağlamak amacıyla 20 dk ultrasonik dalga ($f = 35\text{Hz}$) uygulandı. Ardından 15 mL CHCl₃ içerisinde çözünmüş 2,73 g indol damlatma hunisinden balona damla damla ilave edildi. Bu karışım geri soğutucu altında oda sıcaklığında 30 dak karıştırıldı. Ardından sıcaklık 10–15°C'a düşürülüp, karışımdan 15 dk N₂(g) geçirildikten sonra 5,67 g FeCl₃/30 mL CHCl₃ karışımı üç boyunlu balona ilave edildi. Sistemden yarım saat daha N₂(g) geçirildikten sonra 1 gece $T = 10\text{--}15^\circ\text{C}$ 'da tutularak karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan nanokompozit gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompunda 90°C'daki sıcak deiyonize su ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi ilave edilerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar kompoziti yıkamaya devam edildi. Elde edilen ürün vakum etüvde 70°C'da 48 saat süreyle kurutuldu. Ürün havanda dövüldükten sonra bir gece daha etüvde bekletildi. Bu şekilde %91 verimle K1 [PIN(77,3)/TiO₂(22,7)] nanokompoziti elde edildi. Yukarıda açıklanan aynı işlem sırası takip edilerek ve reaktant oranları değiştirilerek ($m_{\text{indol}}:m_{\text{TiO}_2}$ oranı 1:9, 3,07 g indol, 0,3g TiO₂) %93 verimle K2 [PIN (91,7)/TiO₂(8,3)] nanokompoziti elde edildi. Sentezlenen ürünler karakterizasyon çalışmaları ve ER ölçümlerde kullanmak amacıyla kapaklı numune kaplarına alındı.

3.6. Yüzey Aktif Madde Varlığında Poliindol/TiO₂ Nanokompozitlerin Sentezi

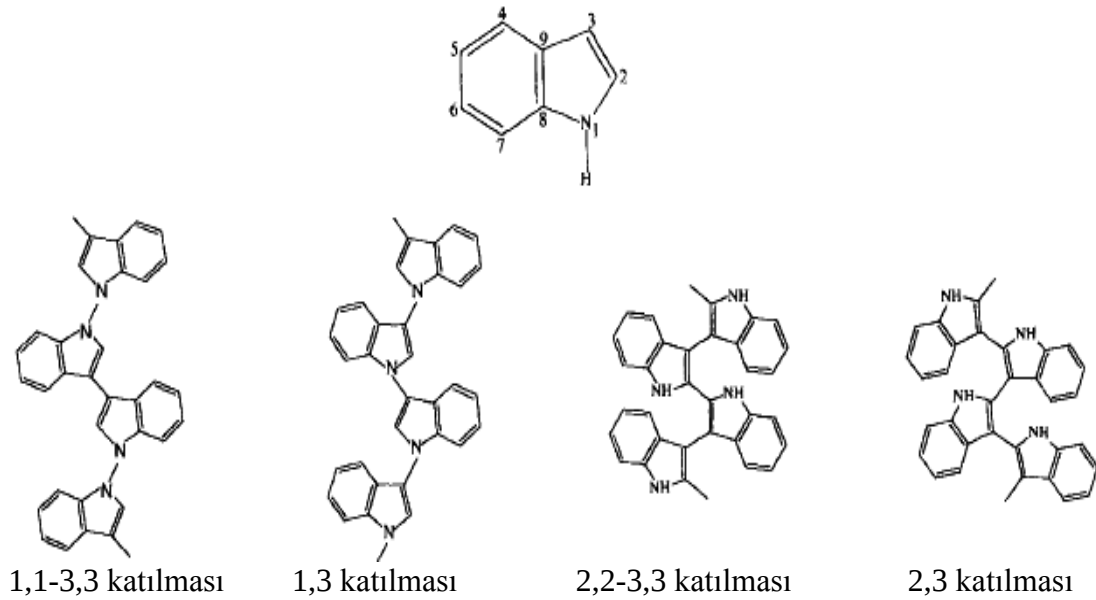
Yerinde polimerleşme yöntemi ile yüzey aktif madde içeren hibrit nanokompozit sentezinde, dopant olarak FeCl₃, çözücü olarak CHCl₃ ve yüzey aktif madde olarak NaDS kullanıldı. Nanokompozit sentezi için, $n_{\text{monomer}}:n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 2:3 ve $n_{\text{indol}}:n_{\text{NaDS}}$ 7 alındı. Kütlece iki farklı bileşimde PIN ve yüzey aktif madde içeren SK1 ve SK2 kodlu SPIN/TiO₂ hibrit nanokompozitleri aşağıda açıklandığı şekilde sentezlendi. SK1 nanokompoziti için, $m_{\text{indol}}:m_{\text{TiO}_2}$ oranı 1:4 olarak alındı ve bu

amaçla 2,73 g indol ve 5,67 g susuz FeCl_3 kullanıldı. Önce 0,6 g TiO_2 ve 0,96 g NaDS üç boyunlu balona konulup, üzerine 25 mL CHCl_3 eklendi. TiO_2 'nin ve NaDS nin CHCl_3 içerisinde tamamen dağılmasını sağlamak amacıyla (10 dakika TiO_2 için, 20 dakika TiO_2 +NaDS için) 30 dakika süre ile ultrasonik dalga ($f = 35\text{Hz}$) uygulandı. Ardından 15 mL CHCl_3 içerisinde çözünmüş 2,73 g indol damlatma hunisinden balona damla damla ilave edildi. Bu karışım geri soğutucu altında oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ardından sıcaklık $10\text{--}15^\circ\text{C}$ 'a düşürülüp, karışımdan 15 dk $\text{N}_2(\text{g})$ geçirildikten sonra 5,67 g $\text{FeCl}_3/30$ mL CHCl_3 karışımı üç boyunlu balona ilave edildi. Sistemden yarım saat daha $\text{N}_2(\text{g})$ geçirildikten sonra 1 gece $T = 10\text{--}15^\circ\text{C}$ 'da tutularak karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan nanokompozit gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompunda 90°C 'daki sıcak deiyonize su ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi ilave edilerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar kompoziti yıkamaya devam edildi. Elde edilen ürün vakum etüvde 70°C 'da 48 saat kurutuldu. Ürün havanda dövüldükten sonra bir gece daha etüvde bekletildi. Bu şekilde %85 verimle SK1 [NaDS(19,8)/PIN(60,4)/ TiO_2 (19,8)] hibrit nanokompoziti elde edildi. Yukarıda açıklanan işlem sırası takip edilerek ve reaktant oranları değiştirilerek ($m_{\text{indol}}:m_{\text{TiO}_2}$ oranı 1:9, 3,07 g indol, 0,3g TiO_2 ve 1,08 g NaDS) SK2 [NaDS(24)/PIN(68,2)/ TiO_2 (7,8)] nanokompoziti %86 verimle elde edildi. Sentezlenen ürünler karakterizasyon çalışmaları ve ER ölçümlerde kullanmak üzere numune kaplarına alındı.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1 PIN'in Polimerleşme Mekanizması

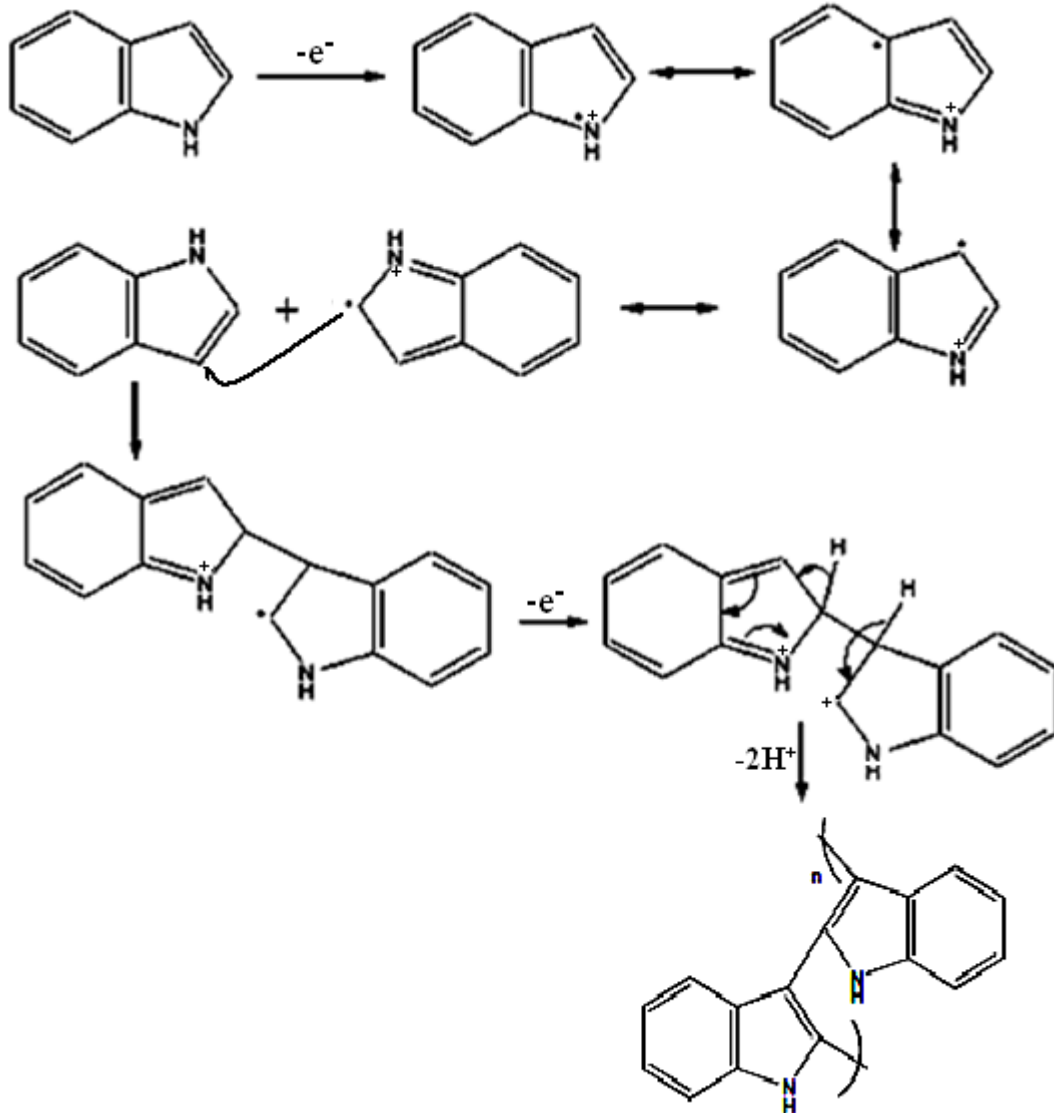
PIN; polimerleşme etkinliği ve iletkenliği bilinen diğer N-içeren iletken polimerlerden düşük olması nedeniyle diğer iletken polimerler kadar ilgi çekmemiştir. Bu davranışın nedenlerinden biri polimerleşme şekillerinin çok çeşitli olmasıdır. Eşleşmelerin çoğu dallanmalara, düzlemsellikten sapmalara sebep olmaktadır. Bu dallanma ve sapmalar da standart spektroskopik tekniklerle analizi zor olan kompleks yapılar oluşturmaktadır. Eşleşme şekilleri arttıkça konjugasyon uzunluğu kısalmakta, iletkenlik düşmektedir [82]. PIN'in polimerleşme mekanizması üzerine çok sayıda görüş vardır. Şekil 4.1.'te PIN'in olası polimerleşme yapıları görülmektedir:



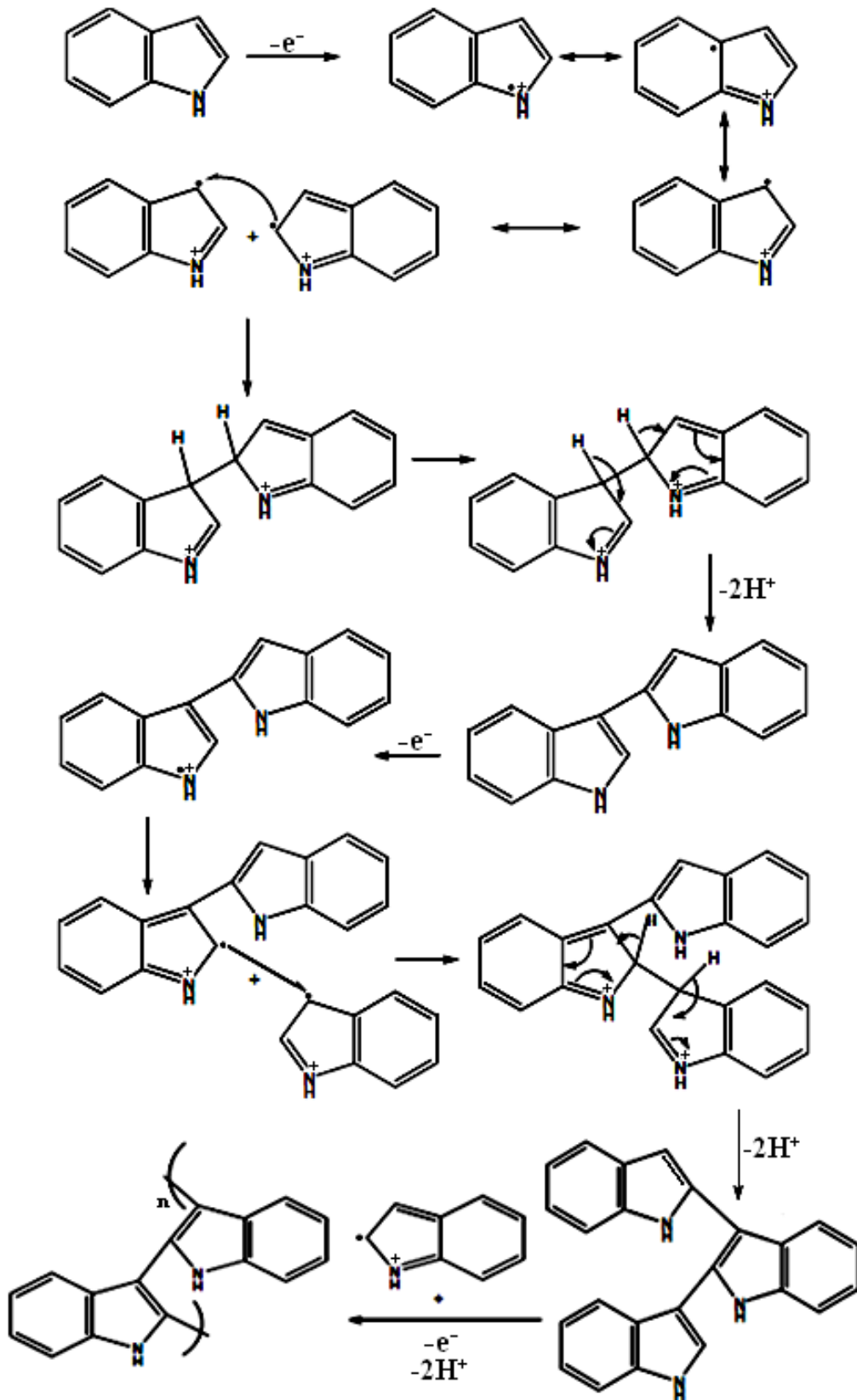
Şekil 4. 1. PIN'in olası polimerleşme yapıları [83]

Yapılan çalışmalar ışığında, PIN'in polimerleşmesinin çoğunlukla 2,3 mekanizması üzerinden yürüdüğü rapor edilmiştir [84, 85, 86]. 2,3 mekanizması iki ayrı şekilde meydana gelebilir. Bunlardan birincisi Şekil 4.2'de gösterildiği gibi radikalın nötral

moleküle atak yapması şeklinde, ikincisi ise Şekil 4.3’de gösterildiği gibi radikalin radikalle birleşmesi şeklinde gerçekleşebilir.



Şekil 4. 2. PIN’in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması [87].



Şekil 4. 3. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-radikal monomer yolu ile polimerleşme mekanizması.

4.2. Tanecik Boyutu Ölçümü Sonuçları

ER etkinin tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı, bu etkileşimler sonucunda taneciklerin elektrotlar arasında polarize olarak zincir yapısı oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle ER çalışmalarda tanecik büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. ER aktivite göstermesi beklenen tanecik yapısının yerçekimine karşı dayanıklı olabilmesi için boyutunun mikrometre mertebesinde olması araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Hahn ER aktivite gösteren parçacıkların 0,1-100 μm arasında tanecik büyüklüğüne sahip olması gerektiğini rapor etmiştir [88].

PIN, SPIN, TiO_2 , K1, K2, SK1 ve SK2 numunelerin tanecik boyutunun küçültülmesi amacıyla bilyalı öğütücü ile 3 saat süreyle öğütüldü. Öğütme işlemi sırasında daha uzun öğütme sürelerinde topaklanmalar gözlemlendiği için daha küçük tanecik boyutuna inilemedi. Öğütülen örneklerin tanecik büyüklükleri, Malvern Nano-ZS marka zeta-sizer cihazı ile ölçülerek, toplanan veriler Malvern Nano-ZS marka zeta-sizer software ile Laser Doppler saçılma teorisine göre değerlendirildi. Elde edilen tanecik boyutu verileri Çizelge 4.1’de görülmektedir. Çalışılan numunelerin ER ölçümleri bu tanecik boyutlarında gerçekleştirildi.

Çizelge 4. 1 Numunelerin tanecik büyüklükleri

Tanecik büyüklükleri Numune	$d_{0,5}(\mu\text{m})$
TiO_2	0,60
PIN	0,88
SPIN [NaDS(1,98)/PIN(98,02)]	0,90
K1 [PIN(77,3)/ TiO_2 (22,7)]	0,84
K2 [PIN(91,7)/ TiO_2 (8,3)]	0,97
SK1 [NaDS(19,8)/PIN(60,4)/ TiO_2 (19,8)]	1,64
SK2 [NaDS(24)/PIN(68,2)/ TiO_2 (7,8)]	1,75

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi elde edilen nanokompozitlerin tanecik büyüklüğünün artan PIN miktarı ile orantılı olarak artış gösterdiği, diğer taraftan homopolimer ve nanokompozitlerin yapısına giren yüzey aktif maddenin de numunelerin tanecik büyüklüğünü arttırdığı tespit edildi.

4.3. Numunelerin Bazı Fiziksel Özellikleri

PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1 ve SK2 numunelerin %verim, yoğunluk, manyetik süseptibilite, dielektrik sabiti ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.2’de verildi:

Çizelge 4. 2. Numunelerin %verim, yoğunluk, manyetik duyarlılık, dielektrik sabiti ve iletkenlik değerleri.

Numune	Verim (%, m/m)	Yoğunluk (ρ , gcm ⁻³)	Manyetik Duyarlılık $\times 10^7$ (X_g , cm ³ g ⁻¹)	Dielektrik Sabiti	İletkenlik (μ S) (Empedans Analizörü)	İletkenlik $\times 10^4$ (σ Scm ⁻¹) (four probe)
PIN	90,8	0,94	21	4,30	0,20	1,03
SPIN	89	0,95	12	3,64	0,26	1,40
TiO ₂	–	2,47	-49	3,32	0,06	0,05
K1	91	1,03	33	3,39	0,13	0,11
K2	93	0,98	88	4,06	0,17	0,12
SK1	85	1,06	8	3,57	0,21	4,32
SK2	86	1,02	10	3,63	0,24	7,74

Çizelge 4.2 de görüldüğü gibi, yüzey aktif maddenin yapıya girmesi yoğunluğun azalmasına, artan TiO₂ yüzdesi ise yoğunluğun artmasına neden olmuştur.

PIN yapısına anyonik yüzey aktif madde girmesiyle beklenildiği gibi iletkenlik değerinin arttığı hem empedans analizörü hemde four probe cihazı ile yapılan ölçümler sonucunda belirlenmiştir. PIN üzerine yapılan bazı çalışmalarda, kimyasal yöntemle FeCl₃, (NH₄)₂S₂O₈, CuCl₂ gibi dopantlarla, değişen monomer/yükseltgen oranları (1:1, 1:5) kullanılarak, sulu veya susuz ortamlarda, çeşitli organik çözücüler

içinde (CH_3CN , CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve CH_3OH), -7°C ila $+25^\circ\text{C}$ aralığındaki sıcaklıklarda, 4-24 saat aralığındaki sürelerde polimerleşme ile %11-90 aralığında verimlerle PIN elde edilmiştir [89, 90]. Yapılan çalışmalarda elde edilen PIN'lerin iletkenlikleri 10^{-1} – 10^{-4} Scm^{-1} aralığında rapor edilmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda; sentezlenen PIN ve SPIN'in iletkenliğinin, literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. K1, K2, SK1 ve SK2 nanokompozitlerin iletkenlikleri beklenildiği gibi PIN ve SPIN'den düşük çıkmıştır ve nanokompozit yapısındaki TiO_2 oranı azaldıkça iletkenlik değerleri beklenildiği gibi artmıştır. Bu sonuçlardan yüzey aktif maddenin yapısına girdiği malzemelerin iletkenliğini arttırdığı belirlenmiştir. DBSA dopant olarak kullanılarak yerinde polimerleşme ile polianilin-DBSA/organo kil nanokompozitlerin sentezlendiği bir çalışmada iletkenliklerin, monomer:kil oranı 1:3 alındığında PAN'ninkinden yüksek; 1:6 alındığında ise düşük olarak bulunduğu rapor edilmiştir [91].

İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması hakkında bilgi edinmek için Gouy terazisi ile yapılan manyetik duyarlılık ölçümlerinde, PIN'in manyetik duyarlılık değerinin $+21 \times 10^{-7}$, SPIN'in manyetik duyarlılık değerinin ise $+12 \times 10^{-7}$ olduğu bulundu. Malzemenin negatif manyetik duyarlılık değeri diamanyetizma, pozitif manyetik duyarlılık değeri ise paramagnetizma gösterdiğini belirtir [92]. Buradan PIN'in polaron yapıda olduğu ve polaron yapıdaki PIN'de paramanyetizma olduğu yani iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğü sonucuna varıldı [93]. Choi'nin yaptığı bir çalışmada tetraetilamonyum tetrafloroborat ile doplanmış PIN'de, akım taşıyıcı olarak polaronların görev yaptığı vurgulanmıştır [94]. Buradan çıkarak bu çalışmada sentezlediğimiz FeCl_3 ile doplanmış PIN için de benzer bir mekanizma önerilebilir ve iletkenliğin polaronlar üzerinden olduğu sonucu çıkartılabilir. TiO_2 nin manyetik duyarlılık değeri -49×10^{-7} olarak bulundu. Bu sonuçtan TiO_2 nin diamanyetik özellik gösterdiği anlaşıldı. K1, K2, SK1 ve SK2 nanokompozitlerin pozitif değerde manyetik duyarlılık değerlerine sahip olduğu ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğü belirlendi. Nanokompozit yapısındaki TiO_2 oranı arttıkça kompozitin manyetik duyarlılık değerinin azaldığı görüldü. Ayrıca yüzey aktif madde içeren nanokompozitlerin manyetik duyarlılık değerlerinin diğer nanokompozitlere göre daha düşük olduğu belirlendi.

Bir materyale dışarıdan elektrik alanı uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse dielektrik malzeme olarak adlandırılır. Dielektrik sabiti (ϵ) ise materyalin iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan miktardır. Bir elektrik alanının (E) etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olur. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini ϵ gösterir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve E ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır [95]. ER çalışmalarında süspansiyon ortamında asılı duran taneciklere E uygulanıp, tanecikler polarize olmaya zorlandığı için ER akışkanların davranışı dağılan fazın ϵ değeri ile yakından ilişkilidir [96]. Literatürde ER taneciklerin $\epsilon = 2-10.000$ arasında olmaları gerektiği belirtilmektedir [97]. Ancak yüksek ϵ değerine sahip taneciklerde E altında yüksek dielektrik kaybı meydana gelmektedir. Bunun yanında yüksek iletkenliğe sahip taneciklerin de yüksek E de elektriksel olarak bozunmaya uğradığı rapor edilmektedir. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi TiO_2 in dielektrik sabiti değerinin polimerler ve nanokompozitlere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. K1 ve K2 nanokompozitlerin ϵ değerleri PIN’e göre azalış gösterirken, SK1 ve SK2 nanokompozitlerin ϵ değerleri de SPIN’e göre azalış göstermiştir. Nanokompozitlerde yapıdaki TiO_2 oranı arttıkça dielektrik sabiti değerinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca yüzey aktif maddenin dielektrik sabiti değerini azalttığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen ϵ değerlerinin ER tanecikleri için literatürde verilen aralığa ($\epsilon = 2-10.000$) uygun olduğu görülmektedir.

4.4. Element Analizi Sonuçları

Çizelge 4. 3. Tüm numunelerin element analizi sonuçları.

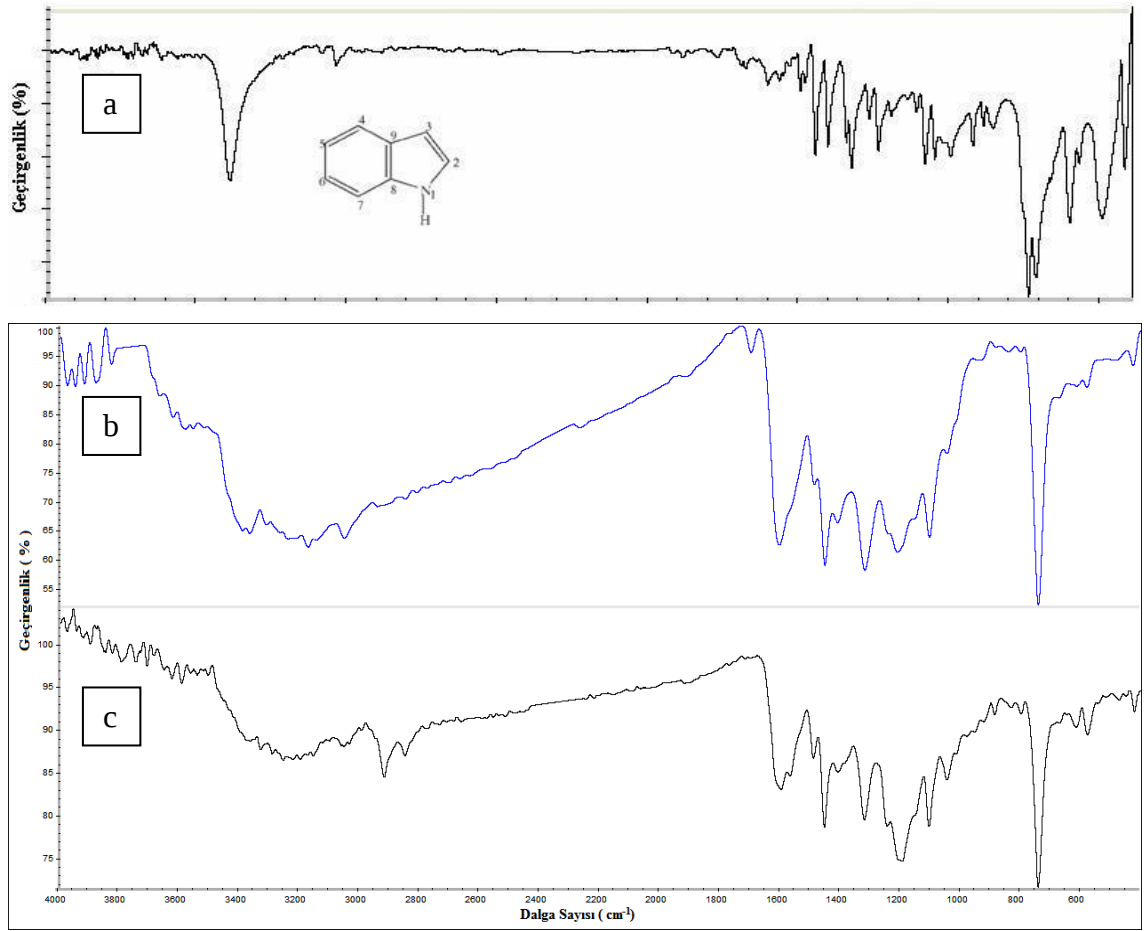
Numune	%C		%H		%N		%S	
	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
PIN	82,50	81,64	5,53	5,49	11,97	12,18	-	-
SPIN	77,80	79,21	6,17	7,13	11,13	10,85	1,77	1,95
K1	65,60	63,35	4,78	4,72	9,57	9,66	-	-
K2	73,80	75,12	5,38	5,09	10,76	10,41	-	-
SK1	64,61	61,36	5,04	5,04	8,95	9,05	2,72	2,22
SK2	72,27	69,68	5,60	5,82	10,06	9,85	2,72	2,56

PIN'in ve SPIN' in C, H, N, S, element analizi sonuçları Çizelge 4.3'de verildi. Elde edilen sonuçlar teorik olarak beklenenler ile uyum içerisinde olup, indol monomerinden başarılı bir şekilde PIN ve SPIN sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca SPIN yapısında yüzey aktif madde bulunduğu %1,08 (m/m) oranında S bulunması ile teyit edilmiştir.

K1, K2, SK1 ve SK2 nanokompozitleri deneysel olarak sırasıyla [PIN(80)/TiO₂(20)], K2 [PIN(90)/TiO₂(10)], [NaDS(24,2)/PIN(60,6)/TiO₂(15,2)] ve SK2 [NaDS(26,4)/PIN(66,2)/TiO₂(7,4)] içermesi hedeflenmişti, ancak element analizi sonuçlarından K1: [PIN(77,3)/TiO₂(22,7)], K2: [PIN(91,7)/TiO₂(8,3)], SK1: [NaDS(19,8)/PIN (60,4)/TiO₂(19,8)] ve SK2: [NaDS(24)/PIN(68,2)/TiO₂(7,8)] bileşimlerinde sentezlendiği belirlendi.

4.5. FTIR Analizi Sonuçları

PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1, SK2 numunelerin yapı analizleri FTIR spektrometresi ile yapıldı, sonuçlar aşağıda irdelendi. İndol, PIN ve SPIN'in FTIR spektrumları Şekil 4.4.'de verildi.



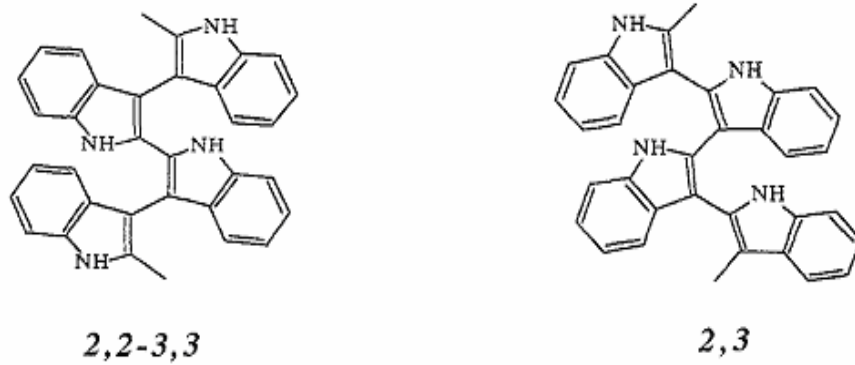
Şekil 4. 4. FTIR spektrumu, (a) İnden, (b) PIN, (c) SPIN

Çizelge 4. 4. PIN ve SPIN'in FTIR spektrum verileri

Titresim	N-H	C=C	C ₆ H ₆	C ₂ -C ₃ ve N-H	C ₂ -C ₃	C-N	C-H
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	3385	1602	1454	1404	1319	1208 ve 1106	1106

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi, PIN ve SPIN için elde edilen FTIR değerlerinden polimerleşmenin gerçekleştiği desteklenmekte ve oluşan PIN ve SPIN'in yapısı açıklanabilmektedir. PIN ve SPIN'in FTIR spektrumunda (Şekil 4.4.b ve c) 3385–3000 cm⁻¹ aralığında görülen yayvan pik indol monomerinde (Şekil 4.4.a) mevcut olan aynı dalga sayısındaki singlet bandın polimerleşme sonucu konjugasyon etkisiyle (aynı dalga sayısında tekrarlanan molekül içi hareketler: titreşim, öteleme vb.) yayvanlaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu band N–H gerilme bandını

göstermekte olup, indoldeki N–H grubunun polimerleşme sırasında monomerler arasındaki bağlara katılmadığını göstermektedir. İndolde 1503 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}_2=\text{C}_3$ bandı PIN'de 1602 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bunun yanında 1454 cm^{-1} ve 1215 cm^{-1} 'de gözlenen pikler benzen halkasından kaynaklanmakta olup, benzen halkasının polimerleşmeye katılmadığını göstermektedir. İndolde gözlenen 746 ve 722 cm^{-1} 'deki dublet pik $\text{C}_2\text{--H}$ ve $\text{C}_3\text{--H}$ bağlarının düzlem dışı deformasyonundan kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme ile PIN sentezlenen bir çalışmada indol için elde edilen FTIR spektrumunda aynı şekilde dublet rapor edilmiştir. PIN ve SPIN'de bu piklerin bulunmaması polimerleşmenin indolde 2,3-pozisyonu üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir. PIN ve SPIN'deki bu yapının düzenli ya da rastgele olup olmadığını belirlemek mümkün değildir. PIN için literatürde önerilen olası yapılar Şekil 4.3'de görülmektedir [98,99].

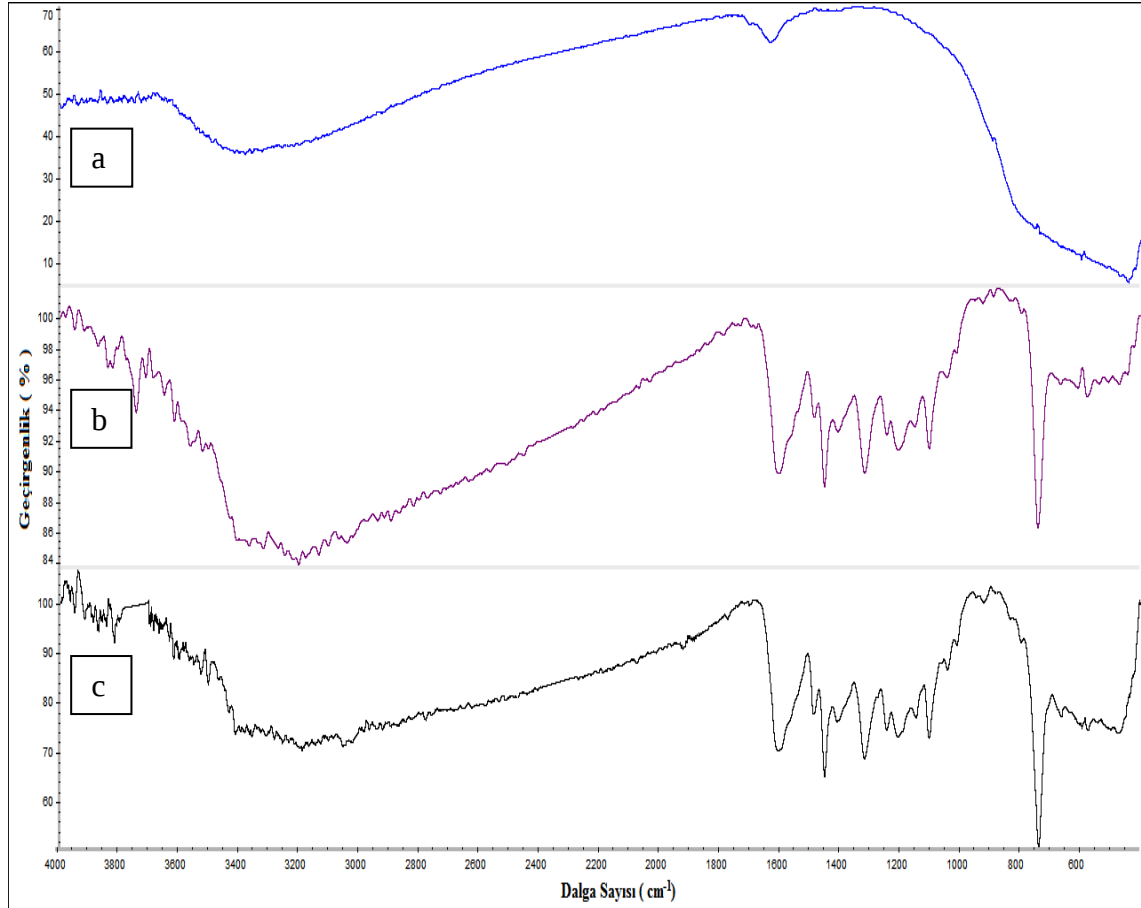


Şekil 4. 5. PIN için önerilen olası yapılar.

Sonuç olarak bizim gerçekleştirdiğimiz PIN sentezinde de benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığı, N–H grubunun korunduğu ve $\text{C}_2\text{--C}_3$ gerilmesinden dolayı polimerleşmenin 2,3 mekanizması üzerinden yürüdüğü sonucuna varıldı. Bu da Şekil 4.1. de önerilen polimerleşme mekanizmasının doğruluğunu kanıtladı.

SPIN'in FTIR spektrumu PIN' in FTIR spektrumu ile benzerdir ancak SPIN de anyonik yüzey aktif maddeden gelen S atomları olduğundan spektrumda 469 cm^{-1} de C–S–C gerilme piki gözlenmiştir. Bu da NaDS'nin polimer yapısına katıldığını kanıtlamıştır.

TiO₂, K1,ve K2 numunelerinin FTIR spektrumu şekil 4.6. de görülmektedir.



Şekil 4. 6. FTIR spektrumu, (a) TiO₂, (b) K1, (c) K2

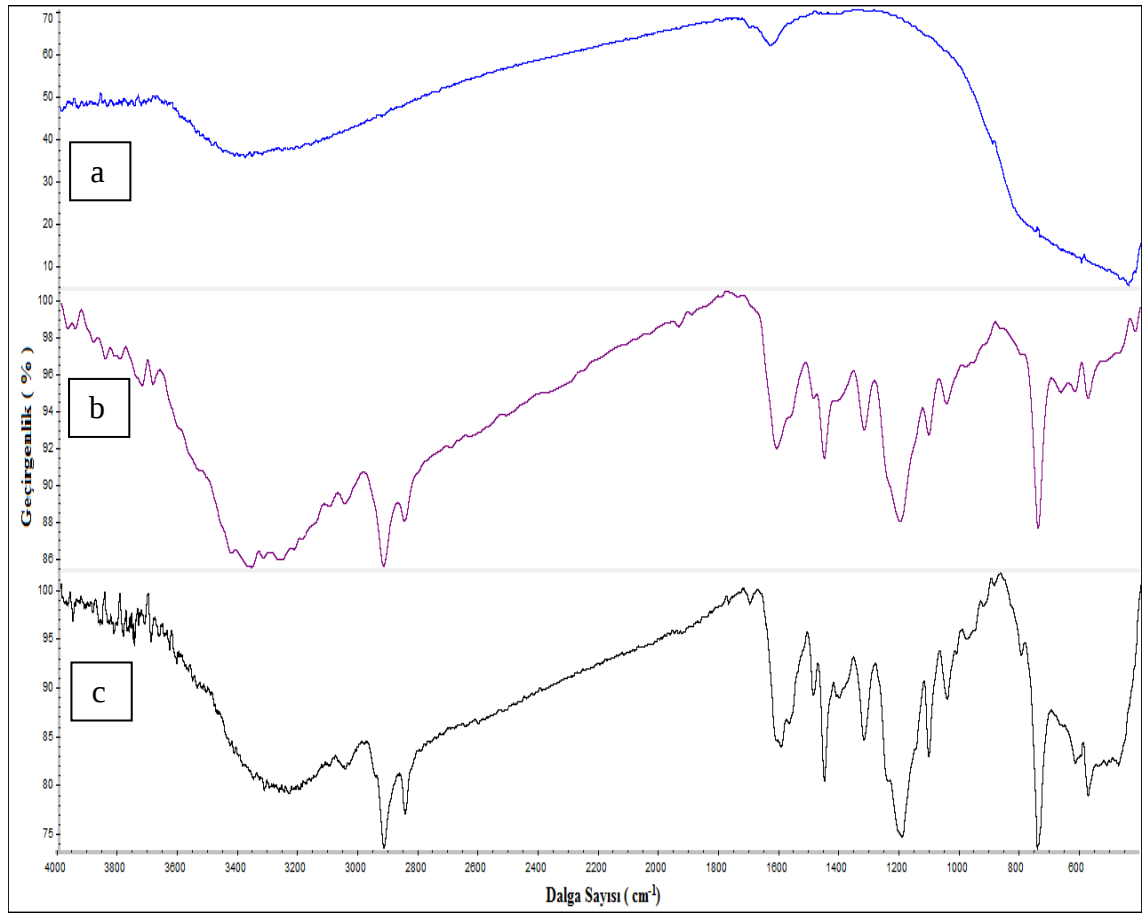
Şekil 4.6.a da TiO₂ in FTIR spektrumu incelendiğinde 3400 cm⁻¹ de yayvan –OH piki ve 436-495 cm⁻¹ de Ti-O-Ti karakteristik pikleri görülmektedir.

Çizelge 4. 5. TiO₂, K1 ve K2 nin FTIR spektrum verileri

Titresim	-OH	N-H	C=C	C ₆ H ₆	C ₂ -C ₃ ve N-H	C ₂ -C ₃	C-N	C-H	Ti-O-Ti
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	3400	3385	1602	1454	1404	1319	1208 ve 1106	1106	436-495

Çizelge 4.5 de K1 ve K2 nin FTIR spektrum verileri incelendiğinde yapıda PIN'e ve TiO_2 'e ait karakteristik piklerin olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar K1 ve K2 nanokompozitlerinin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

TiO_2 , SK1,ve SK2 numunelerinin FTIR spektrumu Şekil 4.7. de görülmektedir.



Şekil 4. 7. FTIR spektrumu, (a) TiO_2 , (b) SK1,ve (c) SK2

Çizelge 4. 6. SK1, ve SK2 in FTIR spektrum verileri

Titresim	-OH	N-H	C=C	C_6H_6	$\text{C}_2\text{-C}_3$ ve N-H	$\text{C}_2\text{-C}_3$	C-N	C-H	Ti- O- Ti	C- S- C
Dalga Sayısı (cm^{-1})	3400	3385	1602	1454	1404	1319	1208 ve 1106	1106	436 - 495	469

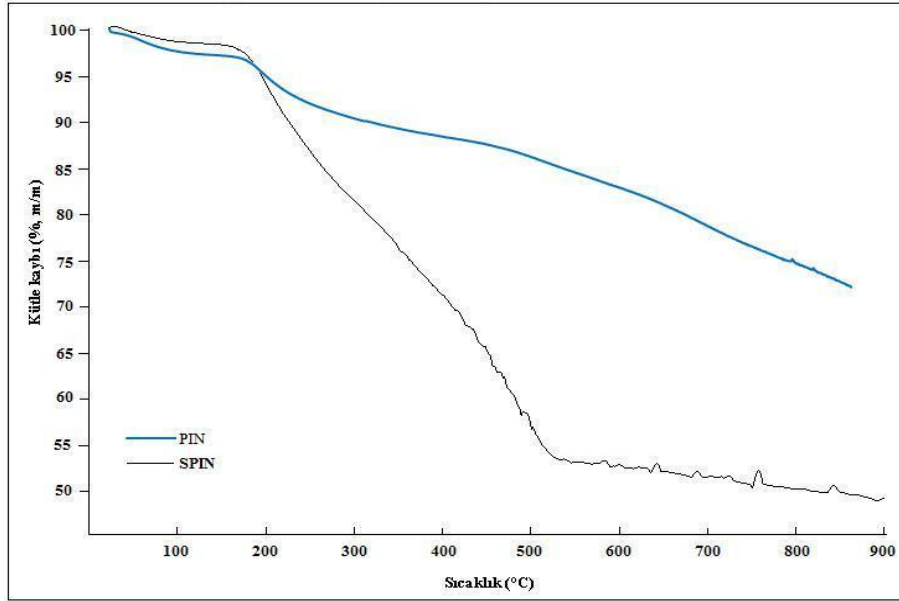
Çizelge 4.6. de K1 ve K2 nin FTIR spektrum verileri incelendiğinde yapıda SPIN'e ve TiO_2 'e ait karakteristik piklerin olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar SK1 ve SK2 nanokompozitlerinin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, nanokompozitler için elde edilen FTIR spektrumları PIN ile benzerlikler içermekte, ancak nanokompozitteki TiO_2 'den gelen grupların etkisiyle bazı kaymaların olduğu görülmektedir. Bu kaymalar neticesinde bazı piklerin yerleri değişmiş, ancak nanokompozit yapısında hem TiO_2 hem de PIN olduğunu kanıtlayan pikler gözlenmiştir. Buradan TiO_2 ve PIN'nin uyumlu karışımlar oluşturdukları sonucuna varıldı.

4.6. Termal Analiz Sonuçları

PIN, SPIN, TiO_2 , K1, K2, SK1 ve SK2 numunelerinin termal özellikleri TG/DTA analiz sistemi ile incelendi; elde edilen termogramlar aşağıda irdelendi ve sonuçlar toplu olarak Çizelge 4.7 de verildi. Ayrıca tüm numunelerin TG/DSC eğrileri de EK 1'de verilmiştir.

PIN ve SPIN'in TGA eğrileri Şekil 4.8(a,b)'de görülmektedir.

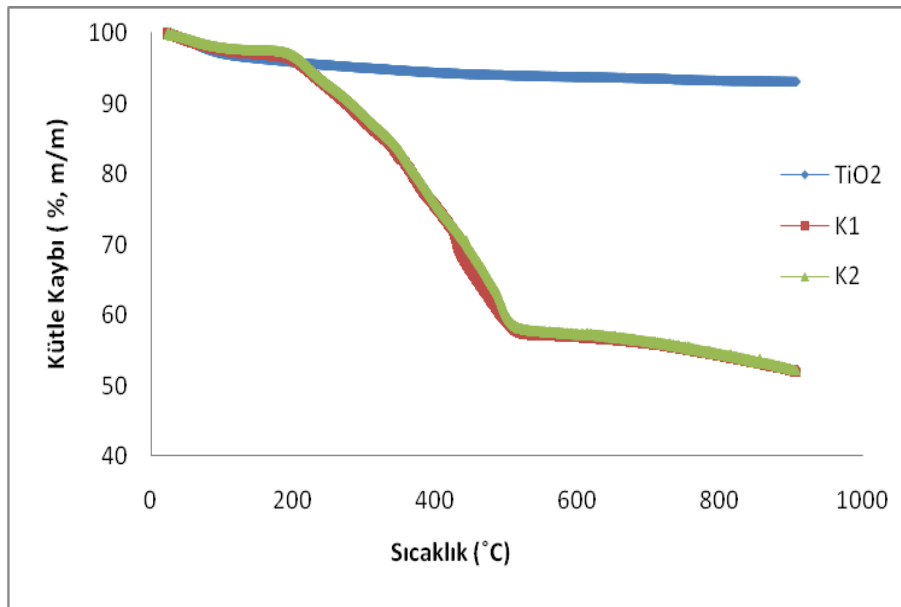


Şekil 4. 8. (a) PIN ve (b) SPIN'nin TGA eğrileri

Şekil 4.8.a incelendiğinde PIN'in üç basamakta kütle kaybı gösterdiği görülmektedir. 100°C'nin altındaki kütle kaybı (%2,35) polimer yapısında adsorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 186–236°C aralığındaki ikinci kütle kaybında (%3,50) polimer yapısındaki dopant anyonlarının (Cl^-) uzaklaşmasından ve bunu takiben 500°C'deki kütle kaybı (%7) ise PIN zincirlerinin degradasyonundan kaynaklanmaktadır [100]. TGA işlemi sonunda 900°C'de kalan madde miktarı ise %72 (m/m) olarak bulunmuştur. Abthagir ve Saraswathi'nin PIN'in yük transferi ve termal özellikleri üzerine yaptıkları ve karşıt iyonun BF_4^- olduğu bir çalışmada, PIN'in üç aşamalı kütle kaybı gösterdiği rapor edilmiştir. Çalışmada ilk aşamada %3 (m/m) küçük kütle kaybının PIN'de hapsolmuş nem ve çözücünün uzaklaşmasından; ikinci aşama (200–350°C) dopant anyonlarının uzaklaşmasından ve son aşamada (600°C) kütle kaybının polimer zincir kopmalarından kaynaklandığı rapor edilmiştir [101]. Bizim gözlemlediğimiz termal geçişler ile literatürde rapor edilen değerler tamamen aynı olmasa da aynı aralığa denk gelmektedir, aradaki fark da sentez yöntemi, dopant ve zincir uzunluklarının farklı olmasından kaynaklanabilir.

Şekil 4.8.b incelendiğinde SPIN'in PIN gibi yine üç aşamada termal olarak bozunmaya uğradığı belirlendi. 100°C'nin altındaki kütle kaybının (%2,15) yine polimer yapısında adsorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından, 175–354°C aralığındaki ikinci kütle kaybının (%22,6) polimer yapısındaki dopant anyonlarının (Cl^-) uzaklaşmasından ve bunu takiben 533°C daki kütle kaybının (%17) ise SPIN zincirlerinin degradasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. SPIN' in TGA işlemi sonunda kalan madde miktarı ise %47 (m/m) olarak bulunmuştur. Çizelge 4.7 incelendiğinde SPIN' in termal dayanımının ve 900°C da kalan madde miktarının PIN'den daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum yapıda bulunan yüzey aktif maddenin degradasyonu ile oluşan ürünlerin yanabilirliği arttırdığı şeklinde yorumlanabilir [102].

TiO₂, K1 ve K2 numuneleri için elde edilen TGA eğrileri Şekil 4.9(a,b,c)'da, elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarı ise Çizelge 4.7'de verilmiştir.



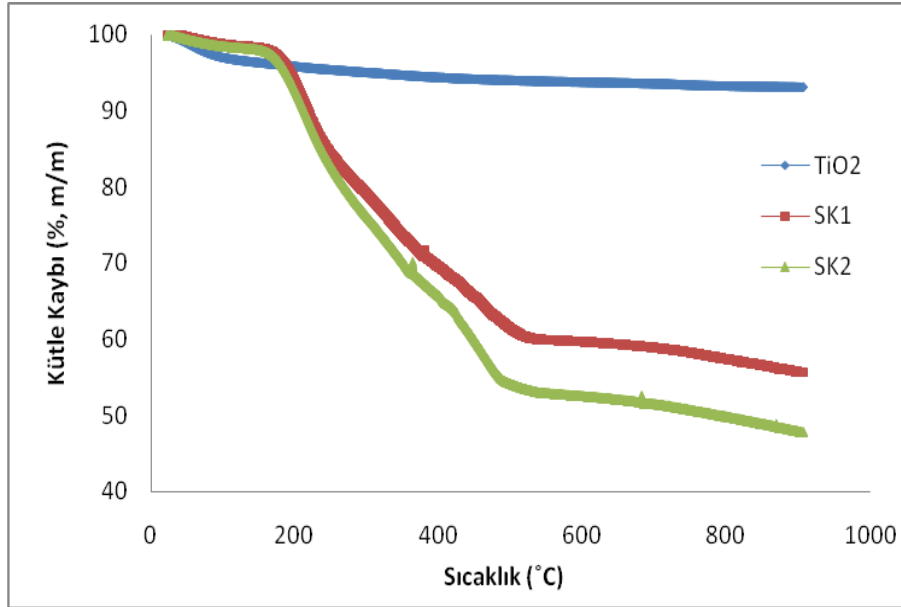
Şekil 4. 9. (a) TiO₂ , (b) K1, (c) K2 numunelerin TGA eğrileri

Yüzeyde tutunan su bütün mineraller için benzerdir fakat kristalin yüzey alanının bir fonksiyonu olarak değişebilir ve daha küçük kristaller daha fazla su tutma

eğilimindedirler. 400–800°C aralığında kristaldeki H-bağlarının kuvvetine bağlı olarak farklı sıcaklıklarda kristalin su uzaklaşabilir. Dioktahedral ve demirce zengin mineraller kristal suyunu daha düşük sıcaklıklarda kaybederken alümina smektitlerin daha yüksek sıcaklıklarda kaybettiği rapor edilmiştir [103]. Şekil 4.9.a’da görüldüğü gibi TiO_2 tek aşamada kütle kaybına (%6,5) uğramıştır: 100°C ye kadar nemin uzaklaşmasından kaynaklanan %3’lük hızlı bir kütle kaybı ve bu sıcaklıktan sonra da diğer yapı sularının uzaklaşmasından kaynaklanan %3,5 lik kütle kaybı görülmektedir.

Şekil 4.9.b ve c birlikte incelendiğinde K1 ve K2 nanokompozitlerin 3 aşamada bozunduğu görülmektedir. Nanokompozitlerdeki 100°C’nin altındaki kütle kaybı (K1: %2,50, K2: %2,10) poliindol yapısında adsorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanabilir. K1 ve K2 için 214-368°C ve 200-362°C aralığındaki ikinci kütle kayıplarında (K1: %15,4, K2: %15,3) polimer yapısındaki dopant anyonları uzaklaşmaktadır ve bunu takiben K1 için 521°C (%25) ve K2 için 525°C (%24,5) daki kütle kaybı ise PIN zincirlerinin degradasyonundan kaynaklanmaktadır. TGA işlemi sonunda kalan madde miktarı ise K1 için %53 ve K2 için %52 (m/m) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre K1 ve K2 nanokompozitin 1. başlangıç bozunma sıcaklıkları PIN’e göre sırasıyla 28°C ve 14°C artmış ancak 900°C da bozunmadan kalan madde miktarı PIN’e göre azalmıştır (yaklaşık %20).

TiO_2 , SK1 ve SK2’nin TGA eğrileri Şekil 4.10’da, elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarları ise Çizelge 4.7’de verildi.



Şekil 4. 10. (a) TiO₂, (b) SK1, (c) SK2'nin TGA eğrileri

Şekil 4.10.b ve c de görüldüğü gibi NaDS yüzey aktif madde varlığında sentezlenmiş SK1 ve SK2 nanokompozitin termal özellikleri yüzey aktif maddesiz sentezlenmiş olan K1 ve K2 nanokompozitleri ile benzerlikler göstermektedir. Nanokompozitlerdeki 100°C'nin altındaki kütle kaybı (SK1: %1,44, SK2: %1,26) poliindol yapısında adsorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. SK1 ve SK2 için 158-340°C ve 175-330°C aralığındaki ikinci kütle kayıplarında (SK1: %23,5, SK2: %24) polimer yapısındaki dopant anyonları uzaklaşmaktadır ve bunu takiben SK1 için 521°C (%15) ve SK2 için 586°C (%22) daki kütle kaybı ise PIN zincirlerinin degradasyonundan kaynaklanmaktadır. TGA işlemi sonunda kalan madde miktarı ise SK1 için %56 ve SK2 için %47 (m/m) olarak bulunmuştur. Ancak yapıdaki yüzey aktif maddenin etkisi ile termal özellikler K1 ve K2 den daha zayıftır. Buradan nanokompozit yapısındaki TiO₂ oranı arttıkça termal özelliklerin iyileştiği ve yapıya yüzey aktif maddenin girmesi sonucu termal özelliklerin zayıfladığı sonucuna varılabilir.

Çizelge 4. 7. Tüm numunelerin TGA sonuçları

Numune	Bozunma sıcaklıkları (°C)			900°C kalan madde miktarı (%m/m)
	*T _b	*T _m	*T _s	
TiO ₂	421	-	-	93,5
PIN	186	236	286	72
	500	-	-	
SPIN	175	354	533	47
K1	214	368	521	53
K2	200	362	525	52
SK1	158	340	521	56
SK2	175	330	486	47

*T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı, *T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı, *T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

4.7. XRD Analizi Sonuçları

XRD analizlerinden, uygun polimerlerin tabakalı silikatlar ile oluşturduğu nanokompozitlerde tabakalı yapıyı karakterize etmek için yararlanılır. XRD verileri kristalin büyüklüğü, kristallenme derecesi, tabakalar arası uzaklık gibi parametreleri hesaplamada kullanılır. Tabakalı bileşiklerde ya da silikatlarda tabakalar arası uzaklık ($d_{(001)}$) Bragg eşitliği (Eş 4.1) ile hesaplanır [104].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte,

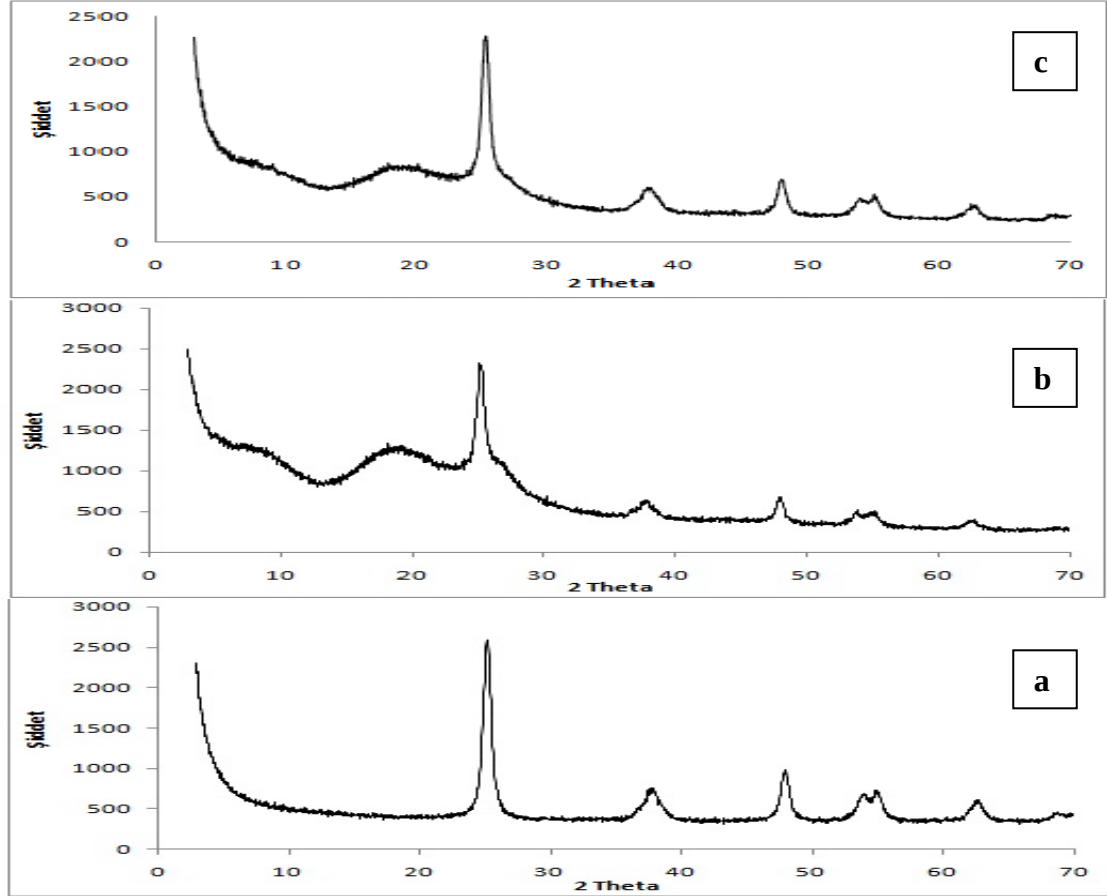
n: tabaka sayısı,

λ : X-ışınının dalga boyu,

d: tabakalar arası uzaklık,

θ : kırınım pik pozisyonunu veya yansıyan ışının kil tabakası ile yaptığı açı

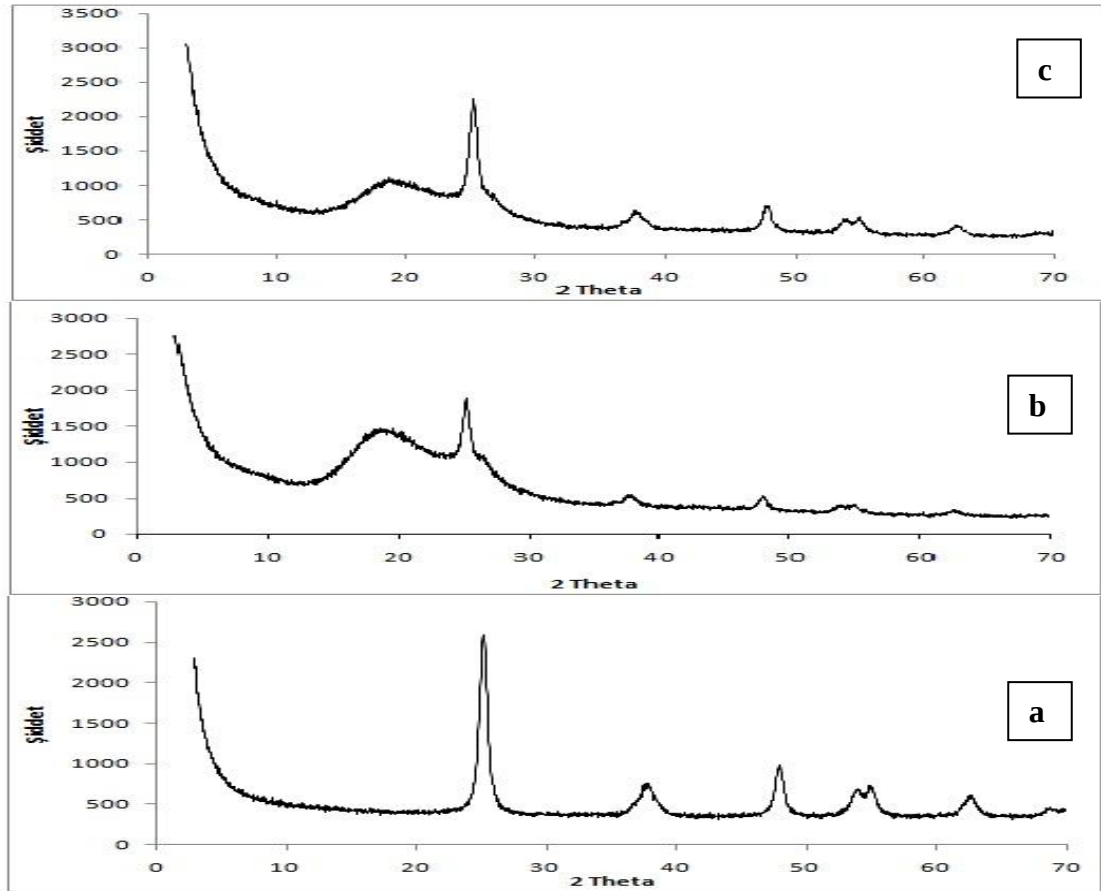
TiO₂, K1 ve K2 numunelerinin $2\theta = 3-70^\circ$ aralığında XRD deseni Şekil 4.11 görülmektedir.



Şekil 4. 11. (a) TiO₂ (b) K1 (c) K2 numunelerinin XRD deseni.

Şekil 4.11. incelendiğinde TiO₂'e ait spesifik kristalin pikler ($2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 55^\circ, 63^\circ$) görülmektedir [56]. K1 ve K2 nanokompozitin XRD deseni incelendiğinde $2\theta = 25^\circ$ deki karakteristik TiO₂ pikinin yayvanlaştığı görülmektedir. Bunun nedeni PIN'in aynı bölgede amorflik pikinin olmasıdır. Aynı zamanda $2\theta = 8^\circ$ ve $2\theta = 20^\circ$ deki karakteristik PIN amorf desenlerinden dolayı nanokompozitin başarı ile sentezlendiği düşünülmektedir.

TiO₂, SK1 ve SK2 numunelerinin $2\theta = 3-70^\circ$ aralığında XRD deseni Şekil 4.12 görülmektedir.



Şekil 4. 12. (a) TiO_2 (b) SK1 (c) SK2 numunelerinin XRD deseni

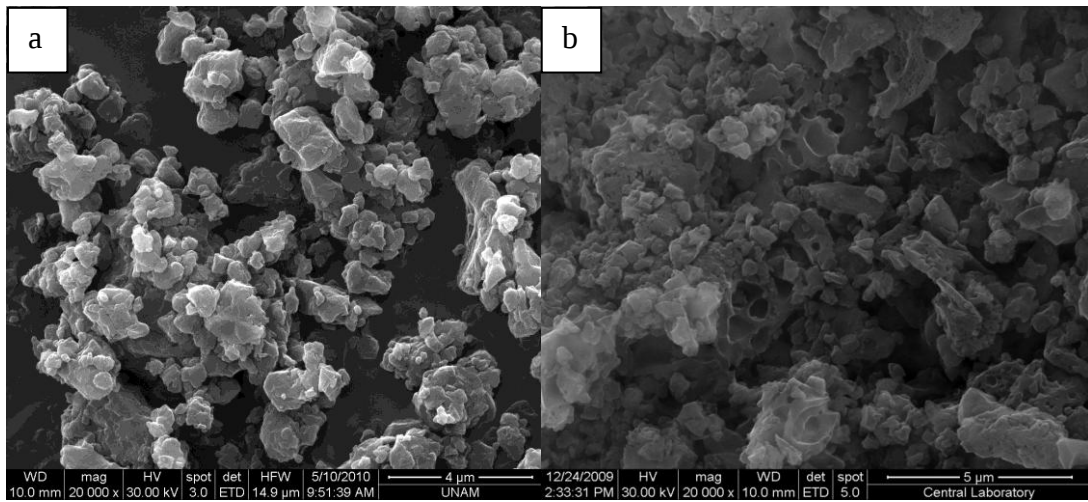
SK2 nanokompozitin XRD deseni incelendiğinde K1 ve K2 nanokompozitlerin desenleri ile benzerlik göstermektedir. Ancak $2\theta = 25^\circ$ derecedeki kristalin TiO_2 deseninin şiddetinin zayıfladığı ve PIN den kaynaklanan amorfliğin $2\theta = 20^\circ$ civarında ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum yüzey aktif maddenin yapıya girdiğini göstermektedir.

4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

Sentezde kullanılan çözücü ve dopantın; oluşan polimerin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra polimerin morfolojik özelliklerini de etkilediği bilinmektedir [105]. PIN üzerine yapılan ayrıntılı incelemeler; PIN'in polimer morfolojisinin hazırlama koşullarına, karşıt iyon, çözücüye vb bağlı

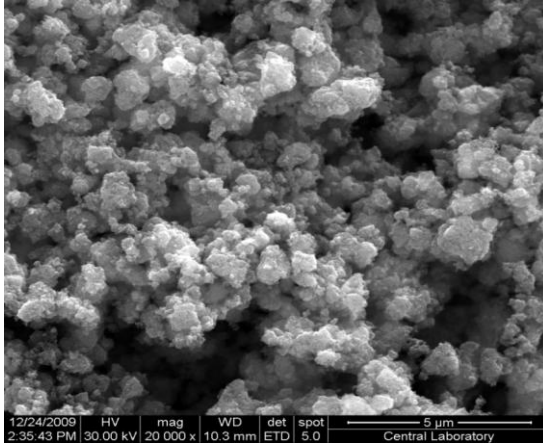
olduğunu ve karnabahar şeklinin en sık rastlanan morfolojik yapı olduğunu göstermiştir [106].

PIN ve SPIN'in SEM mikrografları incelendiğinde (Şekil 4.13.a ve b) farklı tanecik boyutlarında, kümeleşmiş, gözenekli ve süngerimsi bir yapı gösterdikleri görülmektedir. SPIN'in SEM mikrografının PIN'in SEM mikrografına göre daha fazla süngerimsi ve PIN'de gözlemleyemediğimiz gözenekli yapıyı da içerdiği görülmektedir, bununla yapıdaki yüzey aktif maddeden (NaDS) kaynaklandığı düşünülebilir. Yüzey aktif madde varlığının SPIN'in yüzey gerilimini düşürdüğünü, buna bağlı olarak daha küçük tanecik boyutu dağılımlı ve daha homojen görümlü bir morfolojinin oluştuğu sonucuna varıldı



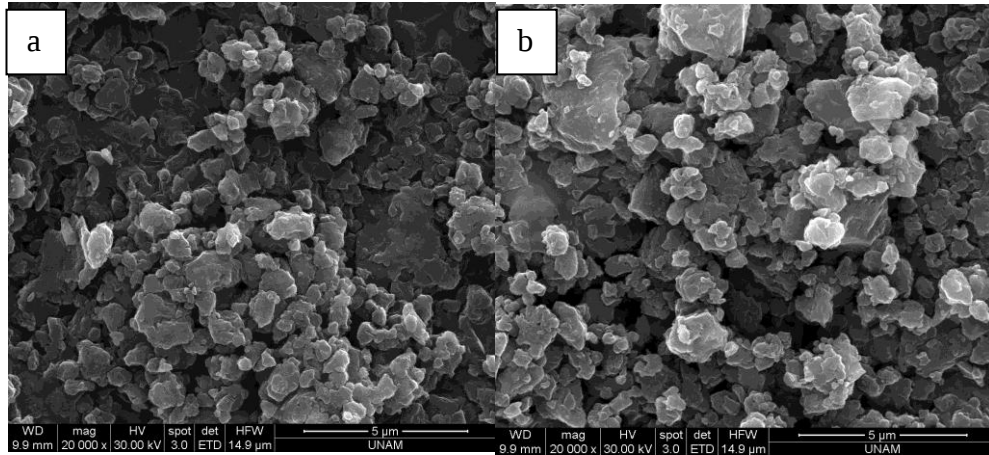
Şekil 4. 13. (a) PIN, (b) SPIN SEM mikrografı (X20000).

TiO₂'nin SEM mikrografı (Şekil 4.14) incelendiğinde yaklaşık olarak aynı büyüklükte küresel nano boyutta (yaklaşık 600 nm) taneciklerden oluştuğu görüldü.



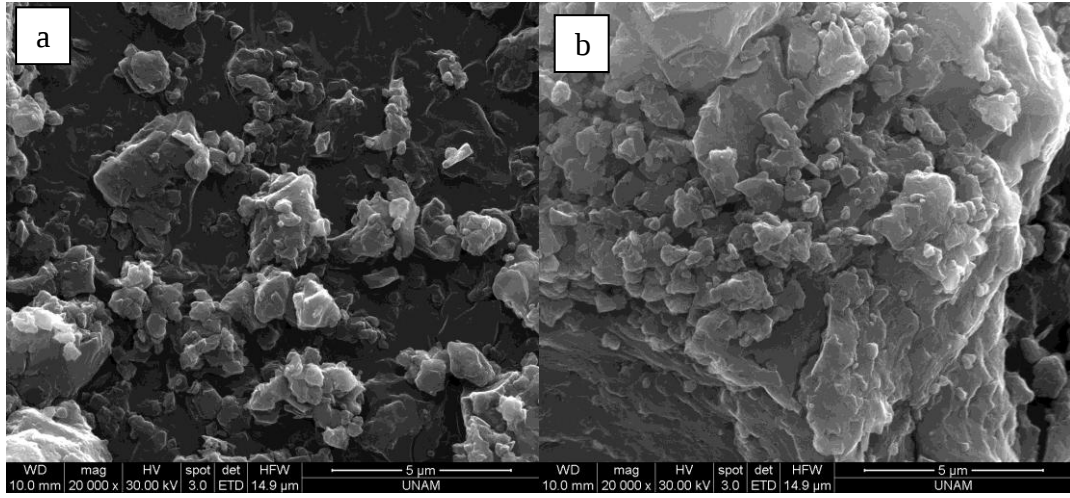
Şekil 4. 14. TiO_2 SEM mikrografı (X20000)

K1 ve K2 nanokompozitlerinin SEM mikrografları incelendiğinde (Şekil 4.15 a ve b) TiO_2 tanecikleri çevresinde PIN taneciklerinin toplandığı, tanecikli ve gözenekli yapı olduğu görüldü. Bu durum PIN ve TiO_2 'nin birbiri içerisinde uyumlu bir şekilde dağıldıklarını ve homojen bir yapı oluşturduklarını göstermektedir.



Şekil 4. 15. (a) K1, (b) K2 SEM mikrografı (X20000)

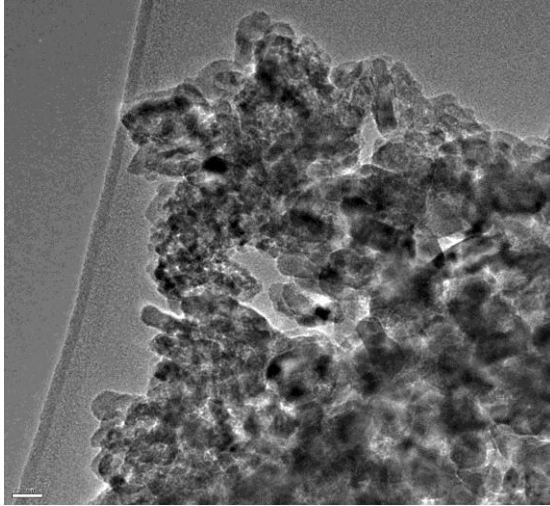
SK1 ve SK2 nin SEM mikrografları incelendiğinde K1 ve K2 mikrograflarına benzer yapılar gözlenmektedir (Şekil 4.16 a ve b). Ancak bu kompozitlerin mikrograflarında yapıda bulunan yüzey aktif maddenin etkisi ile süngerimsi yapıların çokluğu dikkat çekmektedir.



Şekil 4. 16. (a) SK1, (b) SK2 SEM mikrografi (X20000)

4.9. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)

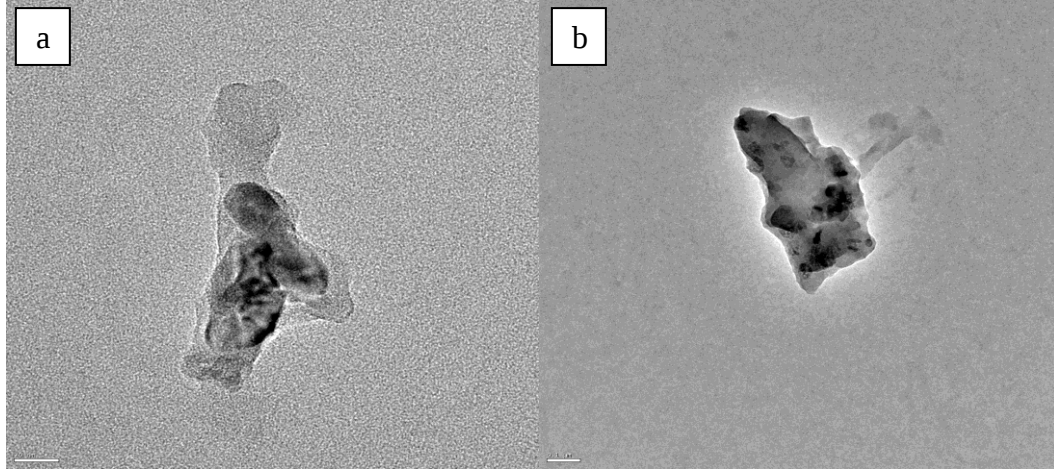
TiO₂'in TEM mikrografi (Şekil 4.17) incelendiğinde TiO₂ partiküllerin tek düze (uniform) homojen yapıda olduğu görülmektedir [107].



Şekil 4. 17. TiO₂ 'in TEM mikrografi

K2 ve SK2 nanokompozitlerin TEM mikrografları (Şekil 4.18 a ve b) incelendiğinde TiO₂ partiküllerin çevresini PIN ve SPIN polimerlerinin sardığı görülmektedir. Bu da

TiO₂ taneciklerinin ve polimerlerin başarılı bir şekilde birleştiğini ve homojen yeni bir yapı oluşturduğunu göstermektedir.,



Şekil 4. 18. (a) K2, (b) SK2 TEM mikrografı

4.10. Süspansiyonların Koloidal Kararlılıkları

Elektroreolojik akışkanlarda aranan en önemli özelliklerden birisi çökelme kararlılığıdır. ER akışkanların uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökelme göstermemeleri ve tortu bırakmamaları istenir. Bir süspansiyonda asılı duran taneciklerin çökelme özelliği onun ticari olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceği hakkında bakılan ana kıstaslardan birisidir. ER aktivitenin bir süspansiyondaki tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Süspansiyona bir E uygulandığında, bu etkileşimler sonucu tanecikler zincir yapısı oluşturur. Süspansiyon yapısının çökelmeye karşı koloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilir.

Koloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisini araştırmak amacıyla silikon yağı (SO) içerisinde hacimce $\phi = \%15$ 'lik derişimlerde hazırlanan PIN/SO, SPIN/SO, TiO₂/SO, K1/SO, K2/SO, SK1/SO ve SK2/SO süspansiyonları, 25°C'daki sabit su banyosunda bekletildi ve 25 gün sonunda en kararlı süspansiyon sistemi belirlendi. Bu kararlı süspansiyon sisteminde dağılan fazdan $\phi = \%5$ -%25'lik hacim

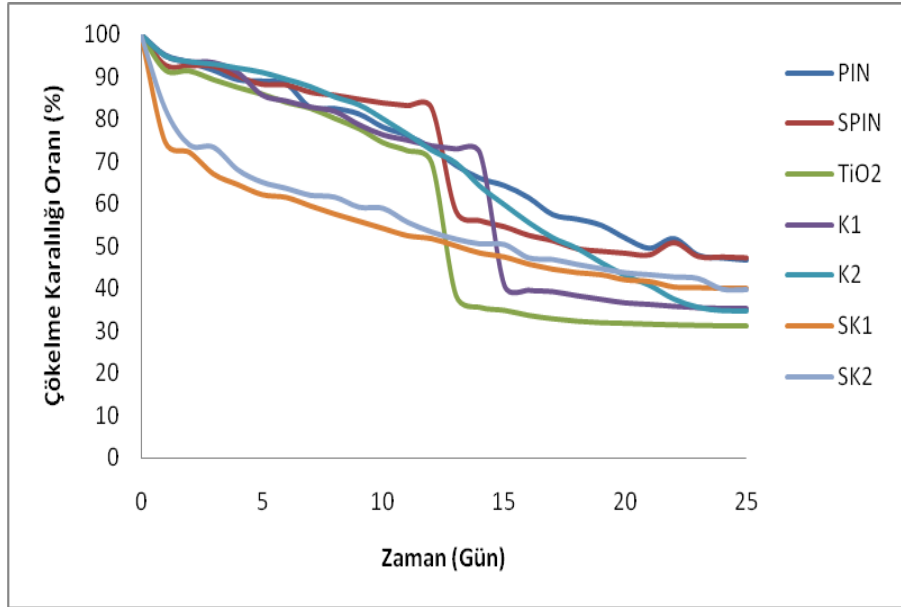
kesirlerinde hazırlanan süspansiyonlarda ise hacim kesrinin etkisi incelendi. İlk çökelmenin görüldüğü an süspansiyonun koloidal kararsızlık göstermeye başladığı an olarak tespit edildi. Çökelme kararlılığı oranları (ÇKO) Bölüm 3.2.16'da anlatıldığı gibi hesaplandı. Çizelge 4.9'da süspansiyonu hazırlanan her bir numunenin yoğunluğu, tanecik boyutu ve $\phi = \%15$ 'lik süspansiyonlar için 25 günün sonunda hesaplanan ÇKO değerleri verildi. Koloidal kararlılığa dağılan fazın türünün etkisi Şekil 4.19'da, temsili olarak seçilen K2 ve SK2 dağılan fazları için hacim kesrinin etkisi ise Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de diğer numuneler için ise ek 2'de verildi.

Koloidal kararlılık üzerinde etkin olan faktörlerden bir tanesi dağılan faz ile dağıtıcı faz arasındaki yoğunluk farkıdır. Yoğunluklar açısından koloidal kararlılığa bakıldığında PIN, SPIN, TiO_2 , K1, K2, SK1 ve SK2 numuneleri kıyaslandığında numunelerin yoğunlukları birbirlerine yakın olduğundan belirleyici bir etki gözlenemedi. SPIN, SK1 ve SK2 örneklerinde yapıya giren yüzey aktif maddenin tanecik yüzeyindeki iyon şiddetini artırması, taneciklerin bir araya gelerek çökmelerine engel olmaktadır. Bu da koloidal kararlılığın artmasına neden olmaktadır.

Çizelge 4. 8. Numunelerin yoğunluk, tanecik boyutu ve 25. gündeki ÇKO verileri
($\phi = \%15$, $\rho_{SO} = 0,97 \text{ gcm}^{-3}$)

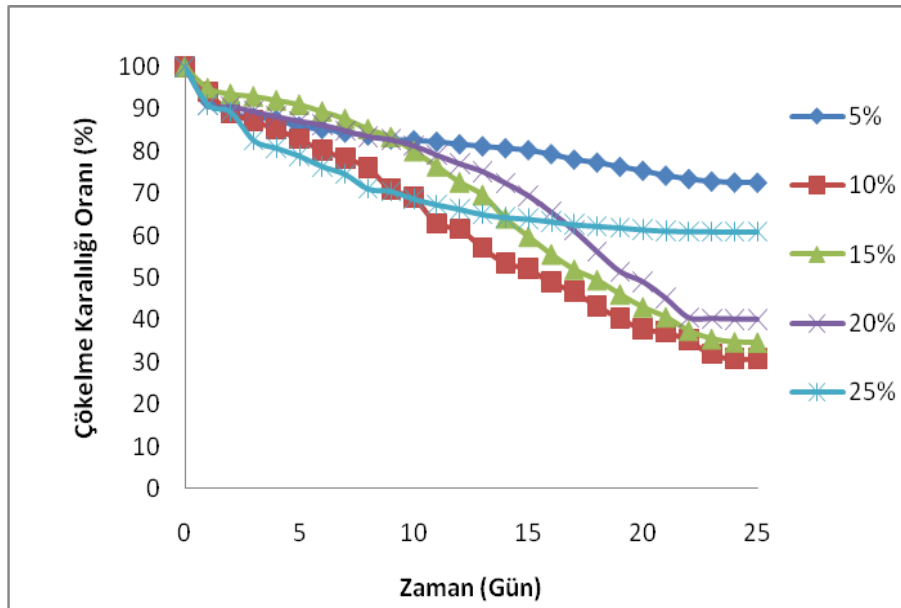
Numune	Yoğunluk (ρ , gcm^{-3})	Tanecik boyutu (d, μm)	ÇKO (%)
TiO ₂	2,47	0,60	31,1
PIN	0,94	0,88	46,6
SPIN [NaDS(1,98)/PIN(98,02)]	0,95	0,90	47,1
K1 [PIN(77,3)/TiO ₂ (22,7)]	1,03	0,84	35,3
K2 [PIN(91,7)/TiO ₂ (8,3)]	0,98	0,97	34,6
SK1 [NaDS(19,8)/PIN(60,4)/TiO ₂ (19,8)]	1,06	1,64	40,2
SK2 [NaDS(24)/PIN(68,2)/TiO ₂ (7,8)]	1,02	1,75	39,6

Tüm nanokompozit örneklerinde tanecik boyutu arttıkça koloidal kararlılığın azaldığı görülmektedir. Bu şekilde K1 nanokompoziti K2 nanomompozitinden, SK1 nanokompozitide SK2 nanokompozitinden koloidal olarak daha kararlı bulunmuştur. Burada teorik beklentilere uygun olarak yüzey aktif madde varlığında sentezlenen numunelerde taneciklerin yüzeyindeki artan yükün koloidal kararlılığa pozitif yönde etkisi gözlenmiştir. TiO₂/SO süspansiyonlarında %15 den daha büyük hacim kesirlerinde çok küçük tanecik boyutundan dolayı deney tüplerinin dibinde çamur olduğu için ölçüm alınamadığından tüm sonuçlar diğer numuneler için de %15 hacim kesrinde irdelenmiştir.

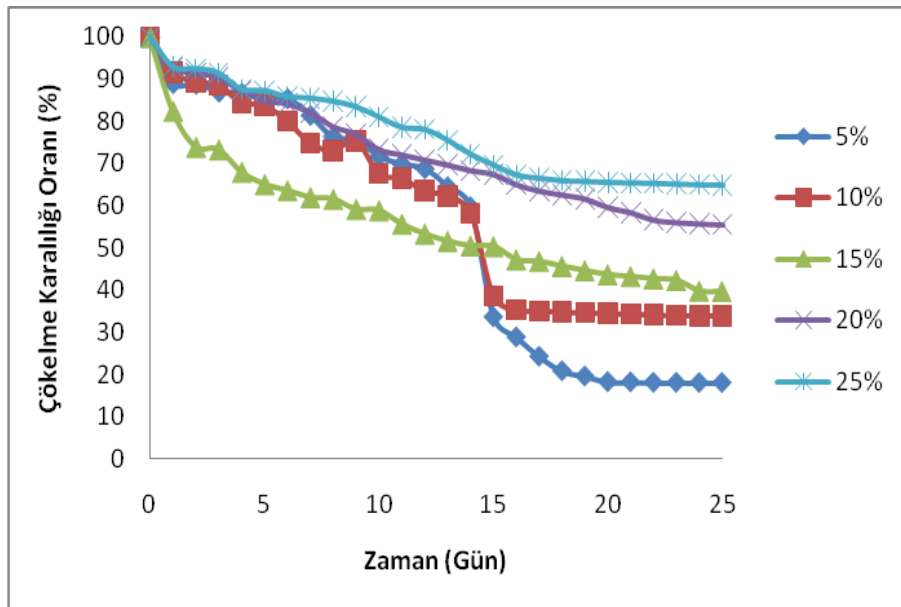


Şekil 4. 19. Koloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi ($\phi = \%15$, $T=25^\circ\text{C}$)

Şekil 4.20’de K2/SO süspansiyon sistemi için Şekil 4.21’de de SK2/SO süspansiyon sistemi için koloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi görülmektedir. Hacim kesri fazla olan süspansiyonların daha yavaş, hacim kesri az olan süspansiyonların ise daha hızlı bir süreçte koloidal kararsızlık gösterdiği gözlenmiştir. Genellikle hacim kesri arttıkça süspansiyon içerisindeki tanecik sayısı da artacağından (aglomerasyondan dolayı) yer çekimi etkisiyle çökme hızının ve çöken tanecik sayısının artması beklenirken, tam tersi bir durum gözlenmiştir. Bu durum düşük derişimlerde yerçekimi kuvveti baskın olurken, yüksek derişimlerde tanecikler arası itme kuvvetlerinin baskın olmasına atfedilebilir. K2 ve SK2 numunelerinden hazırlanan $\phi = \%25$ lik numunenin çökme kararlılığı oranının 25 gün süre boyunca sırasıyla %61 ve %64’ün üzerinde kaldığı gözlemlenmiştir. Bu da endüstriyel uygulamalar açısından istenilen bir durumdur. Benzer sonuçlar literatürde de çeşitli araştırmacılar tarafından çeşitli süspansiyon sistemleri için rapor edilmiştir [108].



Şekil 4. 20. Koloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi. Numune: K2, $T = 25^{\circ}\text{C}$

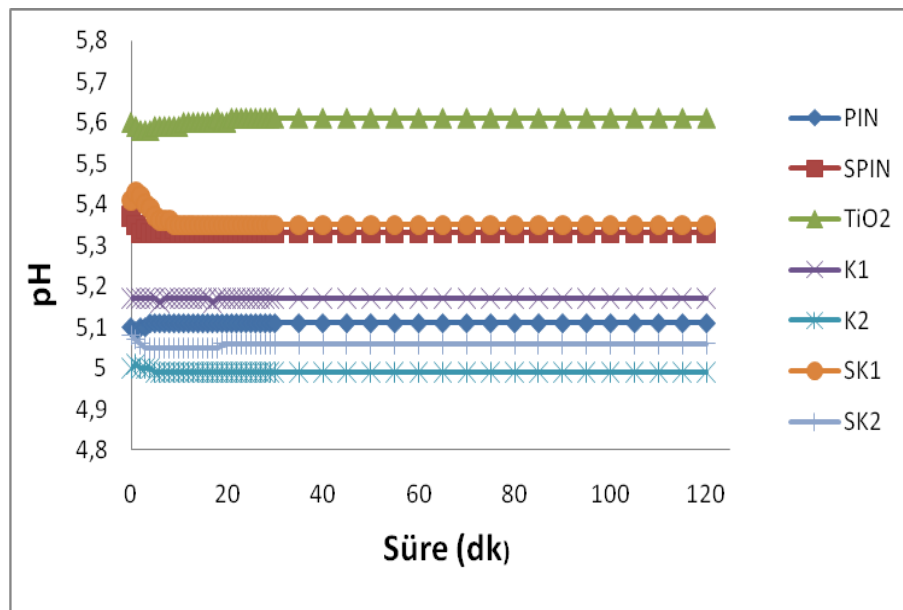


Şekil 4. 21. Koloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi. Numune: SK2, $T = 25^{\circ}\text{C}$

4.11. Elektrokinetik Ölçüm Sonuçları

pH Üzerine Zamanın Etkisi

PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1, SK2 numunelerinden hazırlanan koloidal dispersiyonların sulu ortamdaki ($c = 0,1 \text{ g/L}$) koloidal davranışları zamana bağlı olarak Şekil 4.22’de verildi.



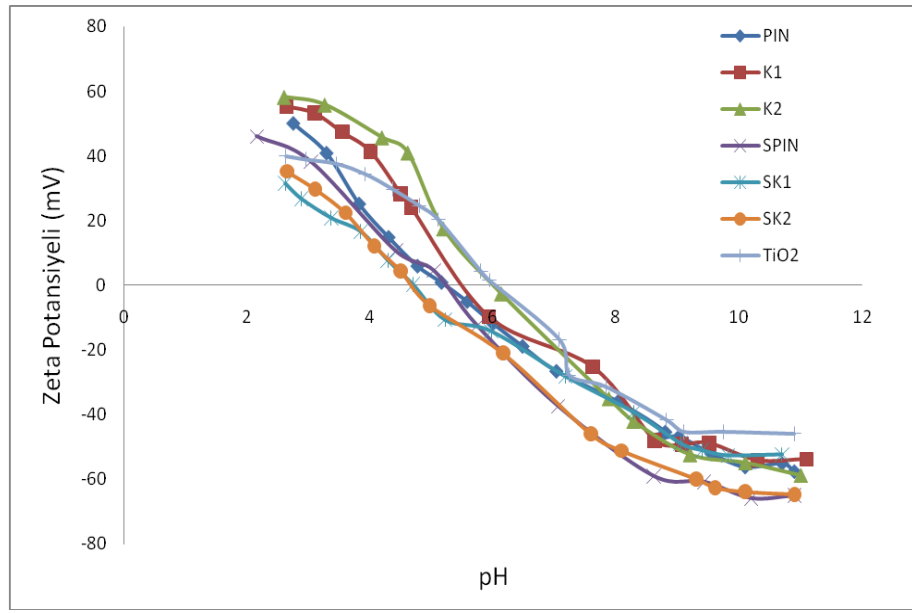
Şekil 4. 22. pH üzerine zamanın etkisi (su içerisinde $c = 0,1 \text{ g/L}$).

Şekil 4.22’de numunelerin zamanla pH’larındaki değişimler incelendiğinde (ilk 30 dakika boyunca her dakika ve 30. dakikadan sonra her 5 dakikada ölçüm alındı) 120 dakika sonundaki durulma pH larının aşağıdaki şekilde değiştiği gözlemlendi: $\text{pH}_{\text{durulma PIN}}(5,11) < \text{pH}_{\text{durulma SPIN}}(5,33) < \text{pH}_{\text{durulma TiO}_2}(5,61)$. Şekil 4.23 de görüldüğü gibi PIN/TiO₂ nanokompozitleri incelendiğinde, artan PIN içeriğiyle orantılı olarak 120 dakika sonundaki durulma pH larının azaldığı gözlemlendi. Bu durum nanokompozitlerin yapısındaki Fe^{3+} dopant katyonun $[\text{FeCl}_4]^-$ çözeltiye geçerek OH^- iyonları ile birleşmesi ve ortamdaki $[\text{OH}^-]$ iyonlarının derişiminin azalmasıyla izah edilebilir. Ayrıca yüzey aktif madde içeren numunelerde yapıda bulunan NaDS’nin etkisi ile 120 dakika sonundaki durulma pH larının yüzey aktif madde içermeyen

benzer numunelerden yüksek olduğu belirlendi. Yapılan deneyler numunelerin 120 dakika sonunda iyonik dengeye ulaştığı ve kararlı kaldığını gösterdi. Bu deneyler ile numunelerin durulma pH değerlerine 30. dakika sonunda ulaştığı belirlendi ve bundan sonraki elektrokinetik ölçümlerde hazırlanan koloidal dispersiyonlardan 30 dakika bekletildikten sonra şırınga ile numuneler çekildi ve ölçümlere başlandı.

Zeta Potansiyeli Üzerine pH Etkisi

Şekil 4.23’da çalışılan PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1 ve SK2 numunelerinden hazırlanan koloidal dispersiyonların zeta potansiyeli (ζ) değerlerinin pH ile değişimine ait grafik görülmektedir. Bu grafikten elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.9’da verildi.



Şekil 4. 23. Zeta potansiyeline pH'nın etkisi (su içinde c = 0,1g/L)

Şekil 4.23 ve Çizelge 4.9 incelendiğinde TiO₂'de dar bir pH aralığında ζ -potansiyeli değişimi gözlenirken, PIN, SPIN ve PIN/TiO₂ nanokompozitlerinde daha geniş bir aralıkta ζ -potansiyeli değişimi gözlemlendi. PIN'nin yapısında bulunan karışık dopant anyonları sulu çözeltide PIN'in etrafını sarmakta ve bir negatif ζ -potansiyeli oluşturmaktadır. Ayrıca yüzey aktif madde içeren örneklerde diğer örneklerle oranla

daha dar bir ζ -potansiyeli aralığı gözlemlendi ve ζ -potansiyeli değerlerinin daha negatif bölgeye kaydığı görüldü. Bu sonuçlardan yararlanılarak, numunelerin koloidal kararlılık için olması beklenen aralıkta ($+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$) ζ -potansiyeli değerlerine sahip olduğu, yüzey aktif madde içermeyen örneklerin hem asidik hemde bazik ortamda kararlı koloidal dispersiyon oluşturdukları, yüzey aktif madde içeren örneklerin ise asidik ve bazik ortamlarda daha kararlı koloidal dispersiyonlar oluşturduğu sonucuna varıldı. Çizelge 4.9 dan numunelerin pH_{IEP} değerleri incelendiğinde yüzey aktif madde içeren örneklerin pH_{IEP} değerlerinin özdeş yüzey aktif madde içermeyenlere göre daha küçük pH_{IEP} değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir.

Çizelge 4. 9. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi verileri

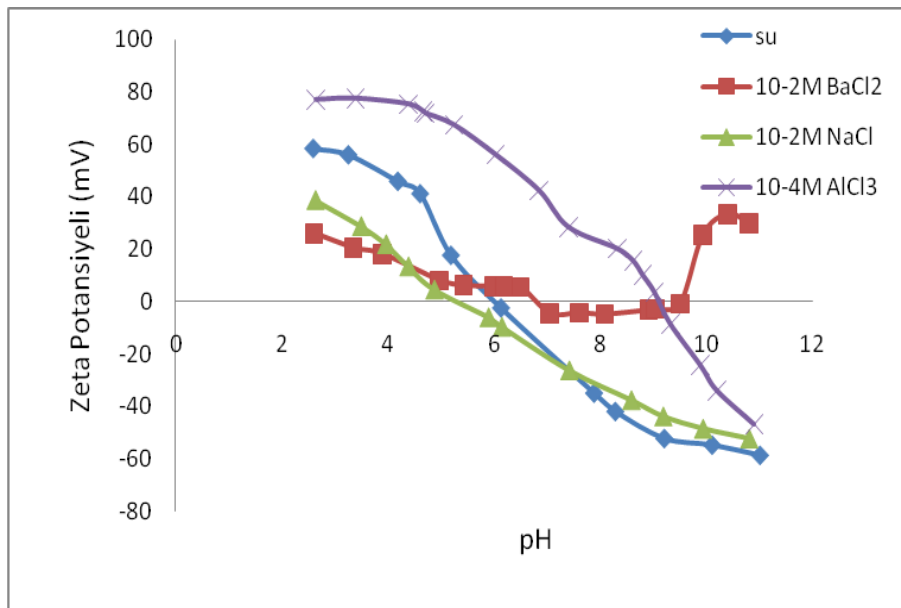
Numune	Normal pH	Normal ζ (mV)	Min pH	Min pH daki ζ (mV)	Max pH	Max pH daki ζ (mV)	IEP pH
TiO ₂	5,61	10,2	2,63	39,9	10,9	-45.9	6,72
PIN	5,11	0,935	2,75	50,1	10,9	-57.5	5,23
SPIN	5,33	-8,3	2,16	46	10,9	-65.1	5,28
K1	5,17	12,2	2,64	55,4	11,1	-53.8	6,21
K2	4,99	16,2	2,60	58,2	11,0	-58.7	6,75
SK1	5,35	-11,4	2,62	31,5	10,7	-52.3	4,71
SK2	5,06	-6,4	2,65	35,2	10,9	-64.7	4,69

Zeta Potansiyeli Üzerine Tuzların Etkisi

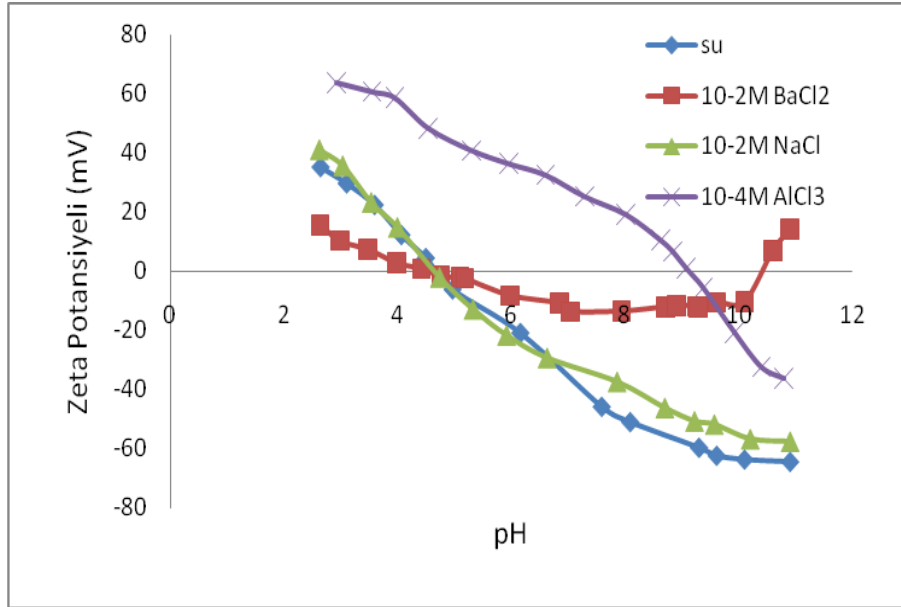
Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de görüldüğü gibi tek değerlikli $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ çözeltisinden gelen 10^{-4} M Na^+ iyonu K2 ve SK2 nanokompozitin ζ -potansiyeli değerlerini daha negatif bölgeye kaydırırken iyon derişimi artırıldığında iyonik şiddet arttığından Na^+ iyonları difuz tabakayı sıkıştırdığı için ζ -potansiyeli değerlerinin daha pozitif bölgeye kaydığı gözlemlendi. Çift (BaCl_2) ve üç değerlikli (AlCl_3) katyonik tuzlar tek değerlikli katyona göre iyonik şiddeti daha fazla arttırdıkları için elektriksel çift tabakayı bastırarak ζ -potansiyeli değerini pozitif bölgeye kaydirdılar. Tek ve üç değerlikli katyonlar yüzey yükünü pek değıştirmezken iki değerlikli Ba^{2+} iyonu K2 ve SK2 taneciklerinin yükünü değıştirerek ζ -potansiyeli değerini pozitif bölgeye çevirdi ve daha bazik bölgede IEP gözlemlendi ($\text{IEP}_{\text{K2}}=9,45 < \text{IEP}_{\text{SK2}}=10,35$). Ayrıca iki değerlikli Ba^{2+}

iyonunun çapı ortamda bulunan diğer bütün iyonların çapından daha büyük olduğu için ortamda bulunan iyonların Ba^{2+} ile yerdeğiştirmesi daha zor olur. Bu durumda bazik ortamda dahi difüz tabakada Ba^{2+} iyonları bulunduğundan ikinci bir IEP gözlenir ve ζ -potansiyeli pozitif bölgeye kayar. Diğer numuneler için elde edilen grafikler ek 3’de verilmektedir.

Tek değerklikli katyonlar sudaki ζ -potansiyeli değerkinden daha yüksek ζ -potansiyeli değeri (daha fazla negatif) verirler. Çünkü bu iyonlar sistemdeki H_3O^+ iyonu ile yer değıştirler. Bu da elektriksel difüz çift tabaka kalınlığının genişlemesine yol açar. Sonuç olarak daha yüksek ζ -potansiyeli değeri elde edilir. Çift değerklikli katyonlar ise tek değerklikli iyona göre elektriksel çift tabakayı daha çok sıkıştıracağından Gouy Chapman modeline göre [109] ζ -potansiyeli değerkinde daha fazla düşüş meydana gelir ve daha düşük zeta potansiyeli gösterir.

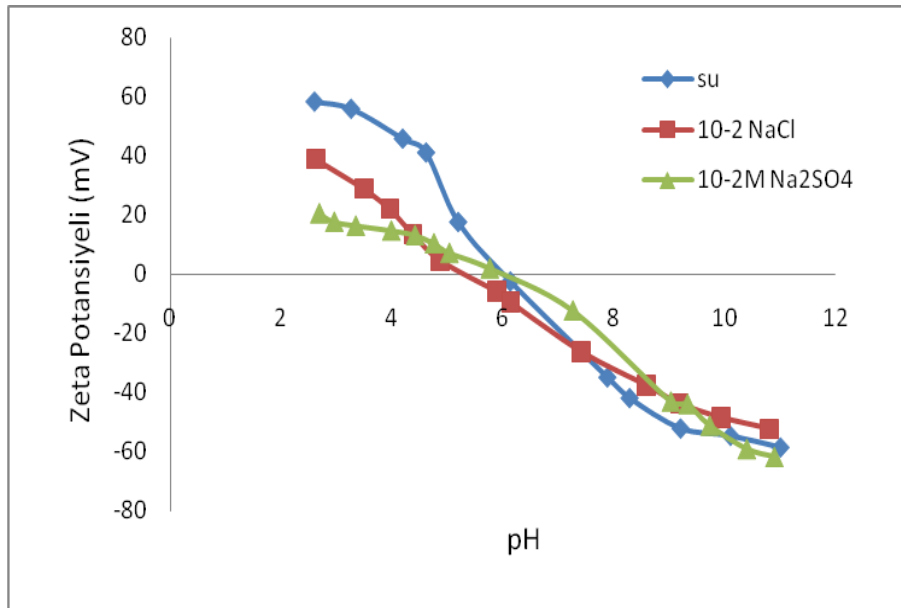


Şekil 4. 24. Tek değerklikli (NaCl), çift değerklikli (BaCl₂) ve üç değerklikli (AlCl₃) katyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi. Numune K2, c = 0,1 g/L

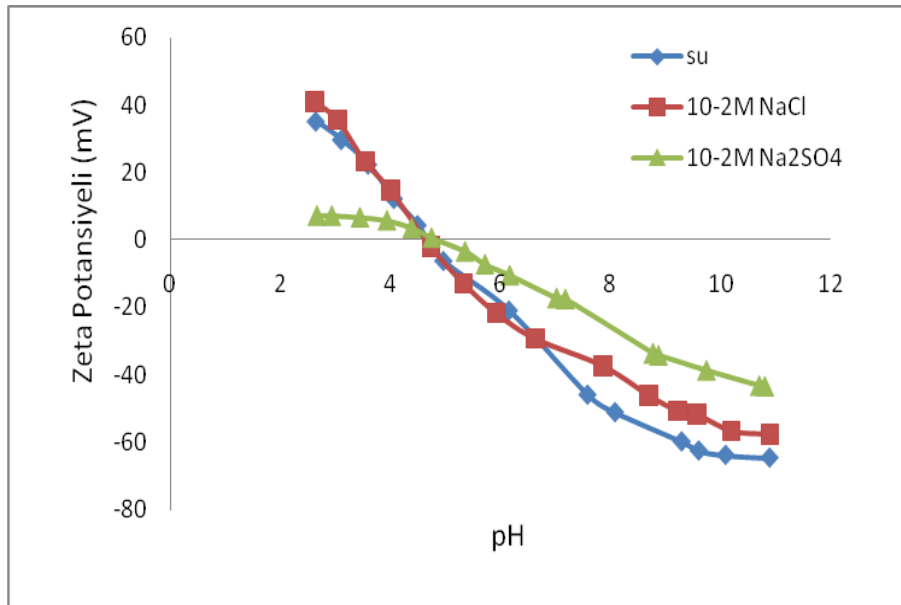


Şekil 4. 25. Tek değerlikli (NaCl), çift değerlikli (BaCl₂) ve üç değerlikli (AlCl₃) kationik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi. Numune SK2, c = 0,1 g/L

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de görüldüğü gibi 10^{-2} M $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ iyonları ζ -potansiyeli değerini daha negatif bölgeye kaydırırken, 10^{-2} M $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ iyonlarının ζ -potansiyeli değerini pozitif bölgeye kaydırıldığı gözlemlendi. Diğer taraftan koloidal dispersiyon ortamındaki iyon derişimi artırıldığında ζ -potansiyeli değerlerinin pozitif bölgeye doğru kaydığı tespit edildi. ζ -potansiyeli üzerine anyonik tuzların etkisi incelenirken numunelerin pH_{IEP} değerleri sudaki değerleriyle hemen hemen aynı bölgede çıktığı tespit edildi. Bu durum anyonik yüzey aktif madde varlığının numunenin pH_{IEP} değerine etki etmediği şeklinde yorumlanabilir. Diğer numuneler için elde edilen grafikler ek 4’de verildi.



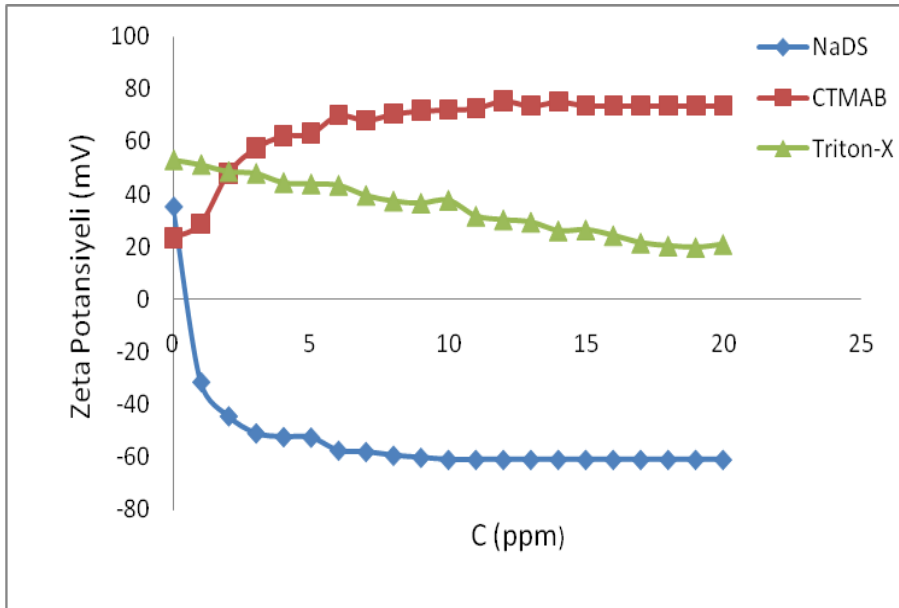
Şekil 4. 26. Tek ve çift değerlikli anyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi.
Numune K2, $c = 0,1$ g/L



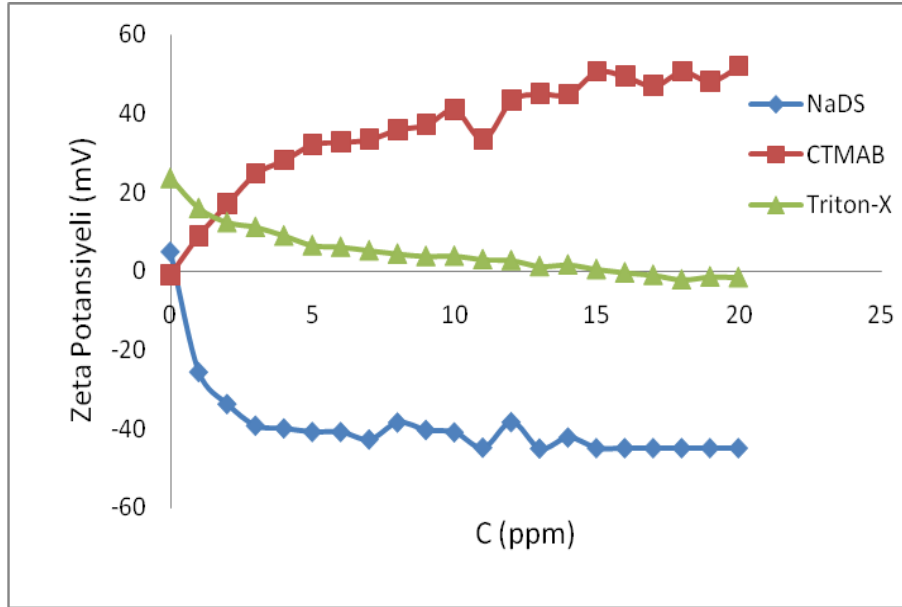
Şekil 4. 27. Tek ve çift değerlikli anyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi.
Numune SK2, $c = 0,1$ g/L

Zeta Potansiyeli Üzerine Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi

Şekil 4.28 ve 4.29’da görüldüğü gibi katyonik yüzey aktif maddeden (CTMAB) koloidal dispersiyon ortamına ilave edilmesi sonucu K2 ve SK2 taneciklerin yüzeyi pozitif iyonlarla kaplanmaya başladı. Anyonik yüzey aktif madde (NaDS) ilavesi ile ise K2 ve SK2 taneciklerin ζ -potansiyeli değerinin negatif bölgeye doğru kaydığı gözlemlendi ve $pH_{IEP(K2)} = 0,5$, $pH_{IEP(SK2)} = 0,2$ olarak tespit edildi. Non iyonik yüzey aktif madde (Triton-X) ilavesinin ise K2 ve SK2 taneciklerin ζ -potansiyeli değeri üzerinde deneysel hata sınırları içinde etkisinin olmadığı gözlemlendi. Birçok polimer hidrofobik yüzeye sahip olduğundan, küçük derişimlerdeki NaDS gibi hidrofobik tampon katkıların ζ -potansiyeli üzerinde çok büyük etkisi gözlenir [110]. Deneylerden elde ettiğimiz sonuçlar bu yaklaşımla da uyuşmaktadır. Diğer numuneler için elde edilen grafikler ek 5’de verildi.



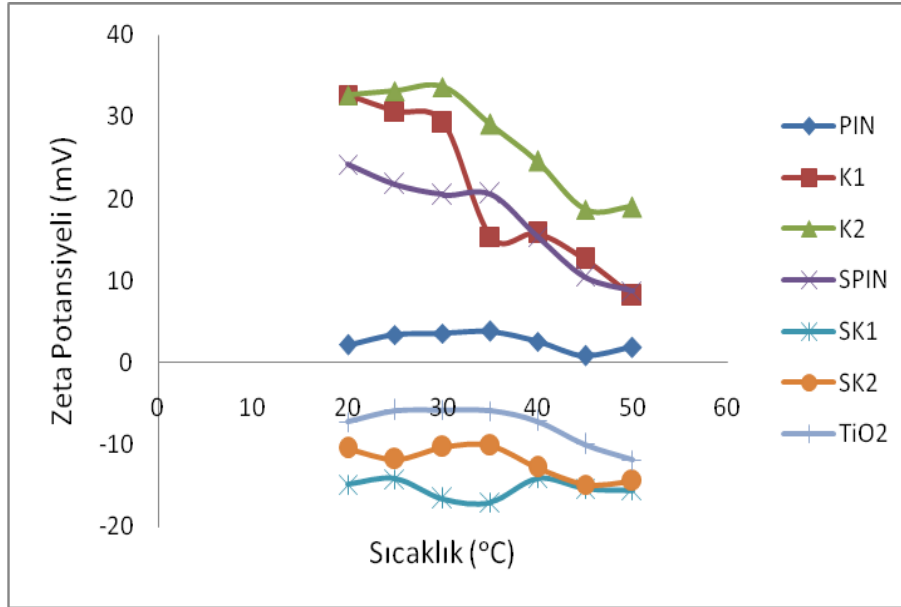
Şekil 4. 28. Katyonik (CTMAB), anyonik (NaDS) ve iyonik olmayan (Triton-X) yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeli üzerine etkisi.
Numune K2, c = 0,1 g/L



Şekil 4. 29. Katyonik (CTMAB), anyonik (NaDS) ve iyonik olmayan (Triton-X) yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeli üzerine etkisi. Numune SK2, $c = 0,1$ g/L

Zeta Potansiyeli Üzerine Sıcaklık Etkisi,

Şekil 4.30'da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça tüm numunelerden alınan örneklerin ζ -potansiyeli değerlerinde negatif yönde çok az bir değişim gözlemlendi. Ancak bu etki yüzey aktif madde içeren numunelerde daha baskın olarak kendini gösterdi. Yüzey aktif madde içermeyen örneklerin pozitif bölgede, yüzey aktif madde içerenlerin ise negatif bölgede ζ -potansiyeli değerleri gösterdiği belirlendi. Sıcaklığın viskozite, dielektrik sabiti ve iyon adsorpsiyonu gibi farklı parametreler üzerine etkisi olduğundan ζ -potansiyeli değerinde de değişime neden olmaktadır.



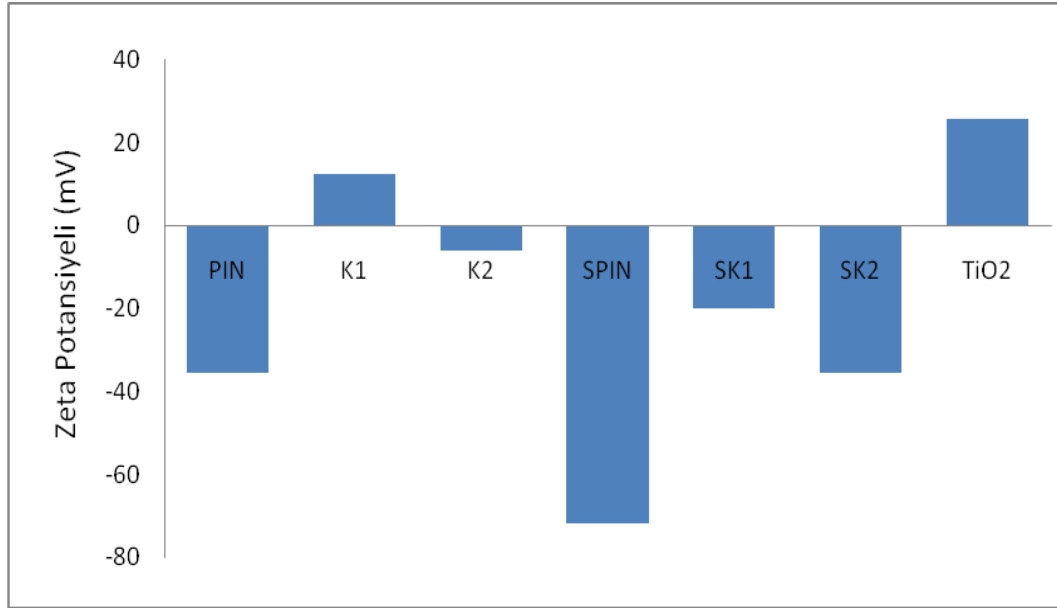
Şekil 4. 30. Sıcaklığın zeta potansiyeli üzerine etkisi. $c = 0,1$ g/L.

Yüksek sıcaklıklarda hem iyonik mobilite artmakta hem de vizkozite azalmaktadır. Bunun sonucunda ζ -potansiyeline yol açan difüz tabakanın oluşmadığı ve numunelerin ζ -potansiyeli değerlerinin artan sıcaklık ile azaldığı görülmüştür.

Susuz Ortamda Zeta Potansiyeli

Bu çalışmada kullanılan malzemelerden ER akışkanlar hazırlanması amaçlanmıştır. ER akışkanlarda dispersion ortamı olarak yalıtkan SO kullanıldığından, taneciklerin bu ortamdaki ζ -potansiyeli değerleri de önem taşımaktadır. Ancak bu tür susuz ortamlarda iyon adsorpsiyonu söz konusu olamayacağından ζ -potansiyelini belirleyen elektroforetik mobilite doğrudan tanecik boyutları ile ilgili olacaktır. Şekil 4.31'de numunelerden SO ($\eta = 5cSt$) içinde hazırlanan süspansiyonların ζ -potansiyeli sonuçları incelendi. Yüzey aktif madde içermeyen örneklerin ζ -potansiyeli değerlerinin PIN/SO için -35,5 mV, TiO_2 /SO için 25,6 mV, K1/SO için 12,5 mV ve K2/SO için ise -6,12 mV olarak bulundu. Bu sonuçlar nanokompozit içerisindeki PIN içeriği arttıkça ζ -potansiyeli değerinin negatif bölgeye kaydığını gösterdi. Yüzey aktif madde içeren numunelerden SPIN/SO sisteminin ζ -potansiyeli değeri 70,2 mV olarak bulundu. Bu değerin pozitif çıkmasının nedeni yüzey aktif

madde varlığından kaynaklanmaktadır. SK1/SO sisteminin ζ -potansiyeli değeri -19,9 mV ve SK1/SO sisteminin ζ -potansiyeli değeri ise -35,5 mV olarak bulundu. Bu sonuçlarda yine nanokompozit içerisindeki PIN içeriği arttıkça ζ -potansiyelinin negatif bölgeye kaydığını ve koloidal olarak kararlı olduğunu gösterdi.



Şekil 4. 31. Silikon yağı içerisindeki numunelerin zeta potansiyeli $c = 0,2$ g/L.

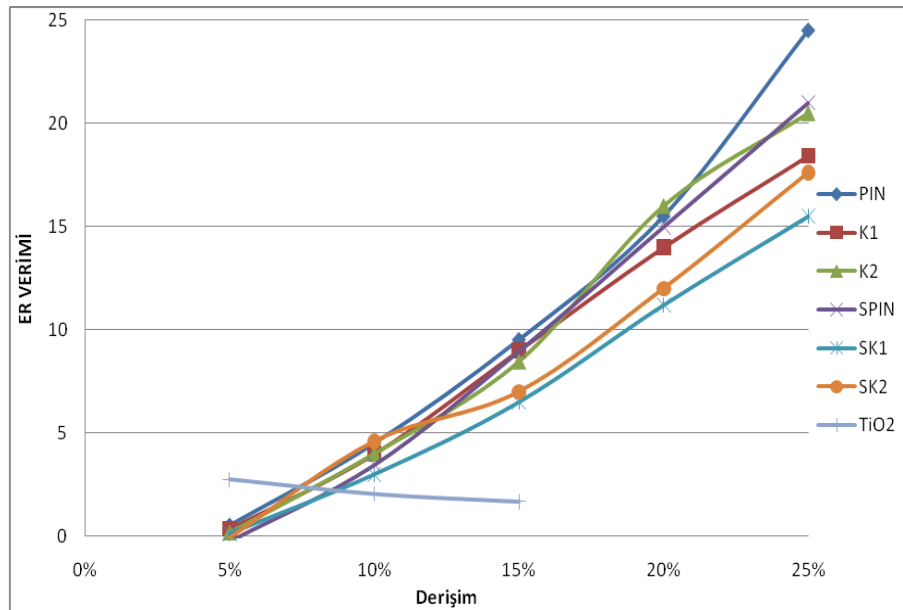
4.12. Elektoreolojik Ölçümler

Thermo-Haake RS600 elektoreometre ile PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1, SK2 numunelerinden SO içersinde hazırlanan çeşitli hacim kesirlerindeki süspansiyonlar kullanılarak bir seri ER ölçümleri gerçekleştirildi ve çeşitli parametrelerin bu malzemelerin ER aktiviteleri üzerine etkileri araştırıldı. Bu parametreler ve elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla irdelendi, tartışıldı ve literatür ile karşılaştırıldı. Sonuçlar verilirken, hacim kesri çalışmalarından elde edilen verilerden sadece K2 [PIN(91,7)/TiO₂(19,8)] ve SK2 [NaDS(24)/PIN(68,2)/TiO₂(7,8)] için elde edilenler tez içerisinde verilmiş ve irdelenmiş, diğer 5 numune için elde edilen grafikler ise ekte verilmiştir.

ER verimi büyük ölçüde süspansiyon içindeki taneciklerin akış özelliklerinden ve kutuplanabilirliklerinden etkilenir. Viskozite değerinde ve dolayısıyla ER verimindeki artış, süspansiyonun hacim kesri ile doğru orantılıdır. Ancak bu artış belli bir hacim kesri değerinden sonra ER veriminde azalmaya neden olur [111].

$$ER_{verimi} = \frac{\eta_{E \neq 0} - \eta_{E=0}}{\eta_{E=0}} \quad (4.3)$$

ER verimini belirlemek amacıyla beş farklı hacim kesrinde [$\phi = \%5-25$; sadece TiO_2 için $\phi = \%5-15$] hazırlanan tüm örneklerin SO içerisindeki süspansiyonları incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.32’de verildi.



Şekil 4. 32. ER verimi üzerine hacim kesrinin etkisi. $E = 0$ ve $E = 1$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 1,0$ s⁻¹, $T = 25^{\circ}C$.

Şekil 4.32 incelendiğinde TiO_2/SO süspansiyonu haricindeki süspansiyonlarda artan hacim kesri ile ER veriminin arttığı, TiO_2/SO süspansiyonunda ise artan hacim kesri ile ER veriminin az da olsa azaldığı tespit edilmiştir. TiO_2/SO sistemi hariç diğer çalışılan tüm süspansiyonların maksimum ER verimleri incelendiğinde $\phi = \%25$ hacim kesrinde aşağıdaki değişim gözlenmiştir: $PIN/SO(24,5) > SPIN/SO(21) > K2/SO(20,5) > K1/SO(18,4) > SK2/SO(18,0) > SK1/SO(1$

5,5). Buradan nanokompozit içindeki PIN içeriği arttıkça ER veriminin arttığı ve yüzey aktif maddenin yapıya katılmasının ER verimini azalttığı tespit edilmiştir.

Bundan sonra yapılan tüm elektreometre deneylerinde tüm numuneler için ER veriminin maksimum olduğu $\phi = 25\%$ hacim kesirinde çalışılmak istendi, ancak TiO_2 taneciklerin bu hacim kesirinde gösterdikleri koagülasyondan dolayı süspansiyonu hazırlanamadığı için deneyler $\phi = 15\%$ lik hacim kesirindeki süspansyonlarda gerçekleştirildi.

Elektrik alan kuvveti ve hacim kesrinin viskozite üzerine etkisi

Viskozitenin hacim kesri ile yükselme eğilimi parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Elektrik alan ile polarizasyon kuvvetleri arasındaki bağıntı şu şekilde verilmektedir [112].

$$F = \frac{\epsilon_2 r^6 E^2}{\rho^4} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte:

F = Polarizasyon kuvveti,

ϵ_2 = Taneciklerin dielektrik sabiti,

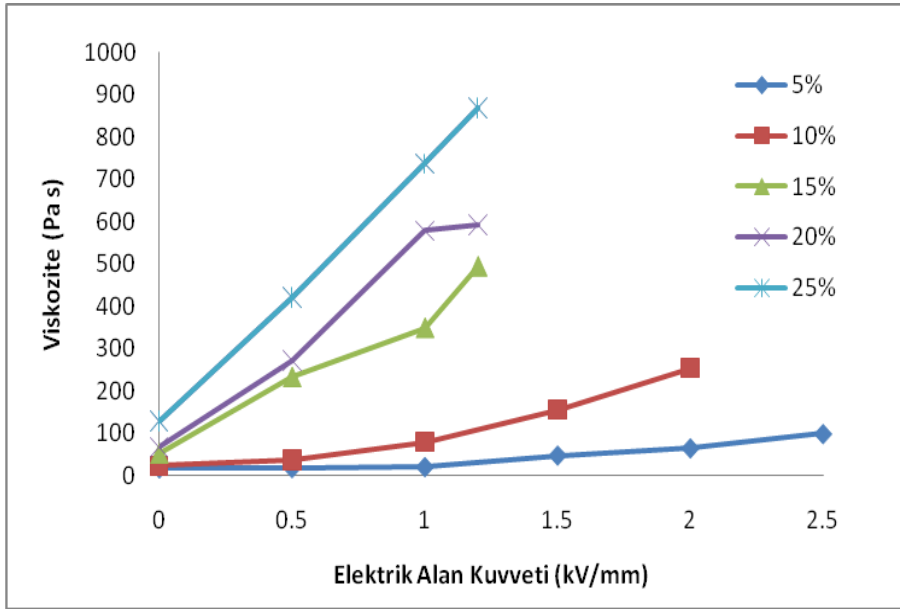
r = Tanecik yarıçapı,

E = Elektrik alan kuvveti,

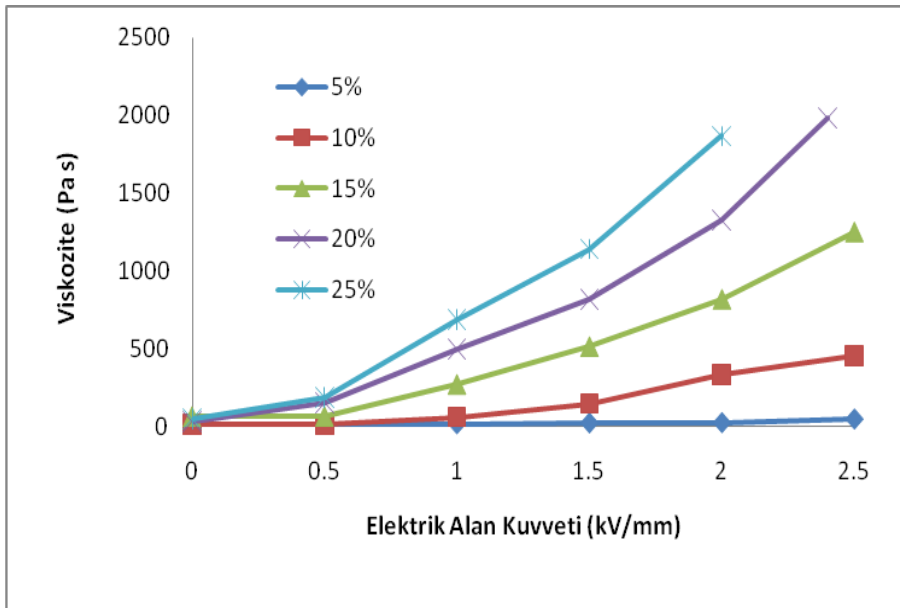
ρ = Tanecikler arası mesafe olarak tanımlanır.

Bu eşitliğe göre parçacıklar arası mesafenin azalması ile parçacıklar arası polarizasyon kuvvetleri artmakta buna bağlı olarak da viskozitede artış görülmektedir. Yapılan çalışmalarda elektrik alan kuvveti altında tanecikler arası etkileşimin artması sonucu, tanecik hacim kesri ile lineer [113] veya parabolik [114] olarak sürekli artan bir kayma gerilimi ya da viskozite eğrisi elde edildiği rapor edilmiştir.

K2/SO ve SK2/SO nanokompozit süspansiyonların viskoziteleri üzerine hacim kesri ve elektrik alan kuvvetinin etkisi sırasıyla Şekil 4.33 ve Şekil 4.34 de diğer numuneler için çizilen grafikler ise ek 6’da verilmiştir.



Şekil 4. 33. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: K2, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4. 34. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: SK2, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Tüm süspansiyon sistemlerinde hem hacim kesri artışı hem de uygulanan dış elektrik alan kuvveti artışı ile elektrik alan viskozitede (η_E) lineer artışlar gözlenmiştir. Elektrik alan viskozite büyük ölçüde süspansiyon içerisindeki taneciklerin akış özelliklerinden ve kutuplanabilirliklerinden etkilenir.

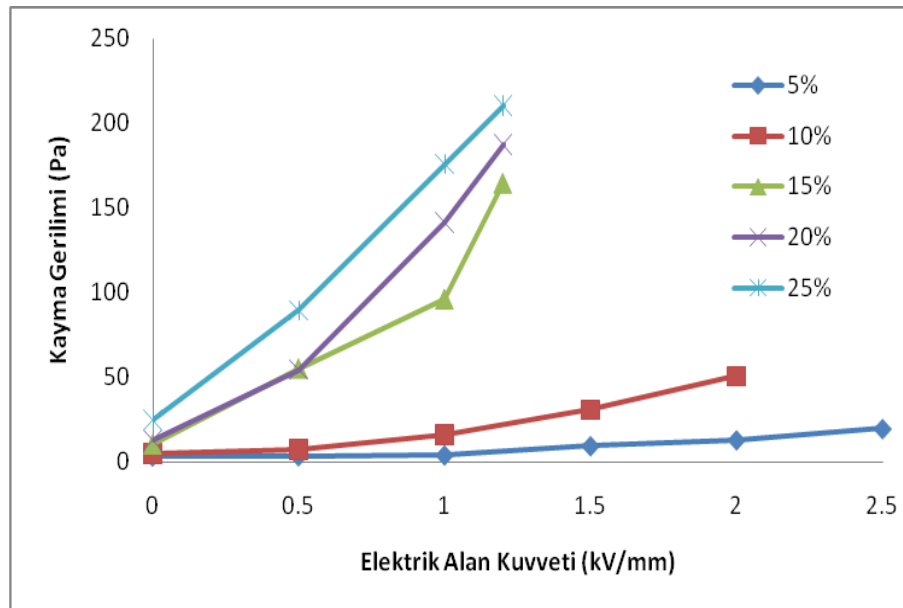
Malzemeye E uygulandığında tanecikler arası polarizasyon kuvvetlerinin (F_p) büyüklüğü artar ve tanecikler hızlı bir şekilde alt ve üst paralel plaka elektrotlar arasında, elektrotlara dik yönde bir lif yapısı oluşturur. Bu yeni lif yapısı da η_E 'de artışa yol açar. Choi ve arkadaşları PAn/SO süspansiyon sisteminin η_E değerinin, artan E ile lineer olarak arttığı ve $c = 5\%$, $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ $E = 2 \text{ kV/mm}$ koşullarında $\eta_E = 4 \text{ Pas}$ iken $E = 4 \text{ kV/mm}$ 'de $\eta_E = 8 \text{ Pas}$ olarak rapor edilmiştir [77]. Ayrıca Yılmaz ve arkadaşları tarafından CaCO_3/SO sistemi ile yapılan çalışmada, $E = 2 \text{ kV/mm}$, $c = 20\%$ ve $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ şartlarında en yüksek η_E değeri 275 Pas olarak rapor edilmiştir [115].

Tüm numuneler için ulaşılabilen maksimum elektrik alan viskoziteler ($\eta_{E\text{max}}$, Pas) dikkate alındığında aşağıdaki şekilde bir değişimin olduğu belirlendi: SK1($E = 2 \text{ kV/mm}$, $\phi = 25\%$)2575> SK2($E = 2,4 \text{ kV/mm}$, $\phi = 20\%$)1986> SPIN($E = 2 \text{ kV/mm}$, $\phi = 20\%$)1615> PIN($E = 1,5 \text{ kV/mm}$, $\phi = 25\%$)1235> TiO₂($E = 2,5 \text{ kV/mm}$, $\phi = 15\%$)1032> K1($E = 1 \text{ kV/mm}$, $\phi = 25\%$)915> K2($E = 1,2 \text{ kV/mm}$, $\phi = 25\%$)868. Bu sıralama dikkate alındığında yüzey aktif maddenin yapıya girmesi homopolimer ve nanokompozitlerde beklenildiği gibi maksimum elektrik alan viskozite değerinin artmasına neden olmuştur. Ayrıca yapıdaki TiO₂ miktarının artması hem yüzey aktif madde içeren hemde yüzey aktif madde içermeyen tüm nanokompozitlerde maksimum elektrik alan viskozite değerini arttırdığı belirlenmiştir.

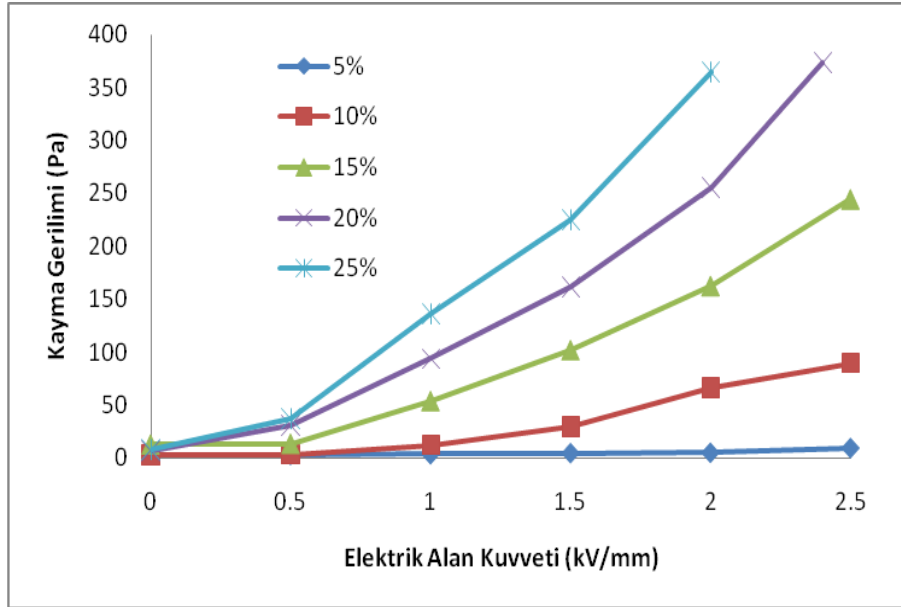
Elektrik alan kuvveti ve hacim kesrinin kayma gerilimi üzerine etkisi

Elektroreolojik akışkanlarda kayma gerilimi (τ), malzemenin akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Süspansiyonun hacim kesri, kayma gerilimi üzerine etki eden en önemli etkenlerden biridir. Akışkan içerisindeki tanecik hacim kesri ne kadar fazla ise, kayma gerilimi o kadar büyüktür. Bir ER akışkanda istenen en ideal kayma gerilimi değeri, onun uygulama amacına bağlı olarak değişir. Örneğin dinamik titreşim sönümleyicilerde, akışkanın yanıt verme süresi ve aşındırıcılığının az olması, akışkanın yüksek kayma gerilimine sahip olmasından çok daha fazla önemlidir.

Temsili olarak seçilen K2/SO ve SK2/SO nanokompozit süspansiyonların kayma gerilimleri üzerine hacim kesri ve elektrik alan kuvvetinin etkisi sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’da, diğer numunelerin grafikleri ise ek 6’da verilmiştir.



Şekil 4. 35. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: K2
 $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4. 36. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: SK2
 $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Elektrik alan viskozite büyük ölçüde süspansiyon içerisindeki taneciklerin akış özelliklerinden ve kutuplanabilirliklerinden etkilenir. E varlığında ve yokluğunda meydana gelen bu viskozite değişimi geri dönüşümlüdür. E uygulamasından sonra taneciklerin oluşturduğu zincir yapıları ya da kolonları, elektrotlar arasındaki boşlukta milisaniyeden daha kısa bir sürede oluşur ve böylece viskozite ve kayma gerilimi (ER aktivite) yükselir. Bir kayma kuvveti uygulandığında zincirler kayma kuvvetleri tarafından dağıtılır ve viskozite düşer. Çok yüksek kayma hızı değerlerinde ise süspansiyonun davranışı kayma geriliminden bağımsız hale gelir ve E yokluğundaki viskozite değerleri gözlenir [116].

Tüm numuneler için maksimum elektrik alan kayma gerilimleri ($\tau_{E\max}$, Pa) dikkate alındığında aşağıdaki şekilde bir değişimin olduğu belirlendi: SK1($E = 2,4 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%20$)404> SK2($E = 2,4 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%20$)374> SPIN($E = 2 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%20$)310> PIN($E = 1,5 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%25$)243> K1($E = 1 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%25$)220> K2($E = 1,2 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%25$)210> TiO₂($E = 2,5 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$)205. Bu sıralama dikkate alındığında yüzey aktif maddenin yapıya girmesi homopolimer ve nanokompozitlerde beklenildiği gibi maksimum elektrik alan kayma gerilimi değerinin artmasına neden olmuştur. Ayrıca yapıdaki TiO₂ miktarının

artması hem yüzey aktif madde içeren hemde yüzey aktif madde içermeyen tüm nanokompozitlerde maksimum elektrik alan kayma gerilimi değerini arttırdığı belirlenmiştir. Choi ve arkadaşları da, selüloz fosfat esterleri ile yapmış oldukları çalışmada [117] kayma gerilimi farkının ($\Delta\tau$) derişim ile lineer bir artış gösterdiğini, ayrıca kitosan fosfat ile yapmış oldukları çalışmada ise [118] $\Delta\tau$ değerinin artan ϕ değerleri ile önce bir artış ardından yavaş bir azalma gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Sonuç olarak elektrik alan ve hacim kesri arttıkça kayma gerilimi değerinin arttığı tüm numuneler için belirlenmiştir. Bu da nanokompozit/SO sistemlerinin uygulanan dış elektrik alan kuvvetini algıladığını ve akıllı malzeme olarak sınıflandırılabilceğini kanıtlamaktadır.

Elektrik alan kuvvetinin polarizasyon kuvvetleri üzerine etkisi

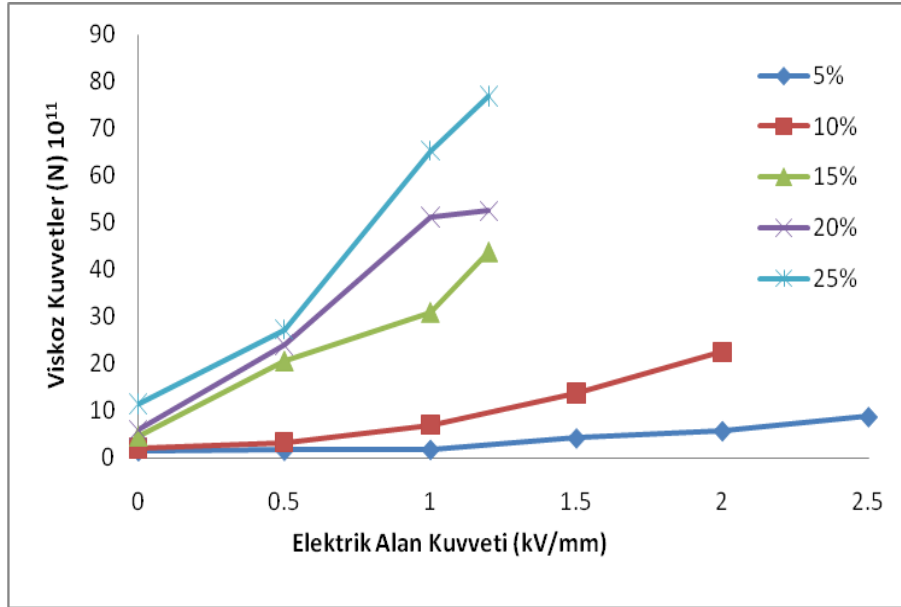
ER özellikleri araştırılan numuneler için Eş. 4.5 kullanılarak hesaplanan elektrik alan indüklenmiş viskoz kuvvetlerin ($F_{\eta E}$) süspansiyon elektrik alan kuvveti ile değişimi K1 ve K2 için sırasıyla Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de diğer numuneler için ise ek 7’de verilmiştir.

$$F_{\eta E} = 6\pi\eta_s r^2 \dot{\gamma} \quad (4.5)$$

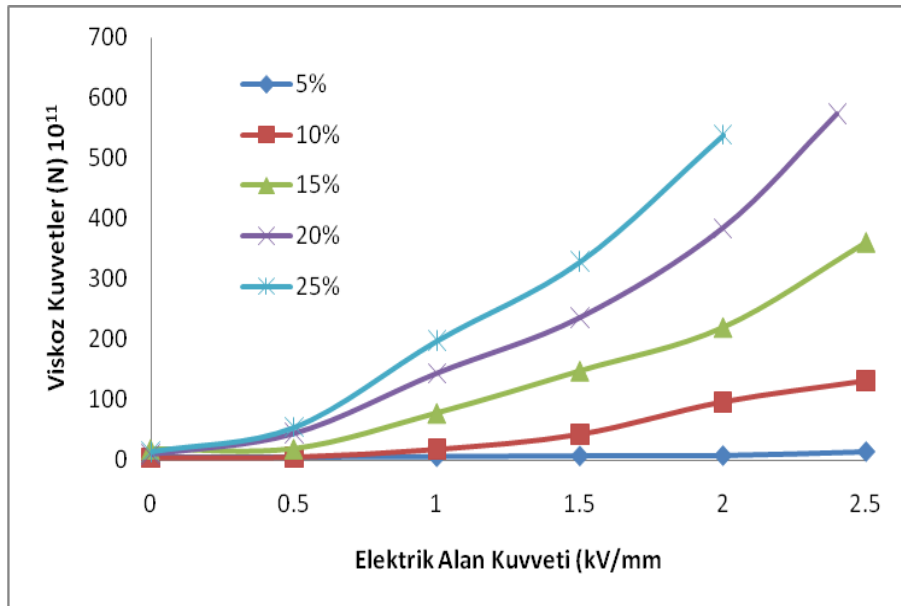
Bu eşitlikte: η_s : süspansiyon viskozitesi,

r : dağılan fazdaki tanecik yarıçapı,

$\dot{\gamma}$: kayma hızını ifade etmektedir.



Şekil 4. 37. Viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve Elektrik alan kuvvetinin etkisi. Numune K2/SO, $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4. 38. Viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi. Numune SK2/SO, $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

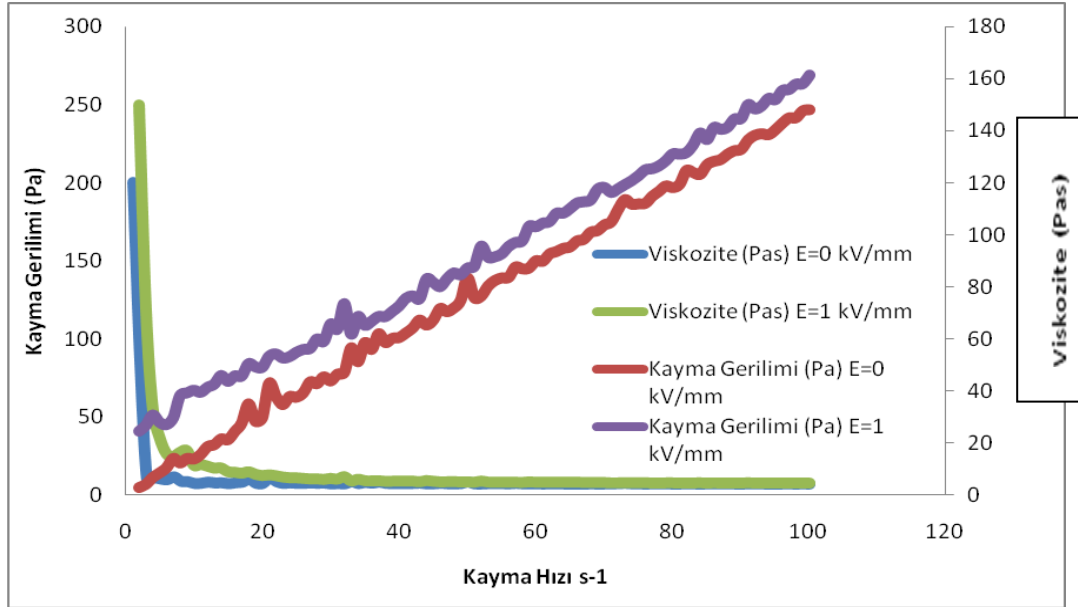
Dağılan ve dağıtıcı fazdan oluşan iki bileşenli ER sistemlerinde ER aktiviteden yüzeyler arası polarizasyon sorumludur [119]. K2/SO ve SK2/SO numuneleri için yapılan ölçümlerde süspansiyon içerisinde aktif olan polarizasyon kuvvetlerinin artan

hacim kesri ve elektrik alan kuvveti ile arttığı tespit edilmiştir. Bu davranış elektrik yüklenmiş taneciklerin polarlanabilirliklerindeki artışa atfedilebilir.

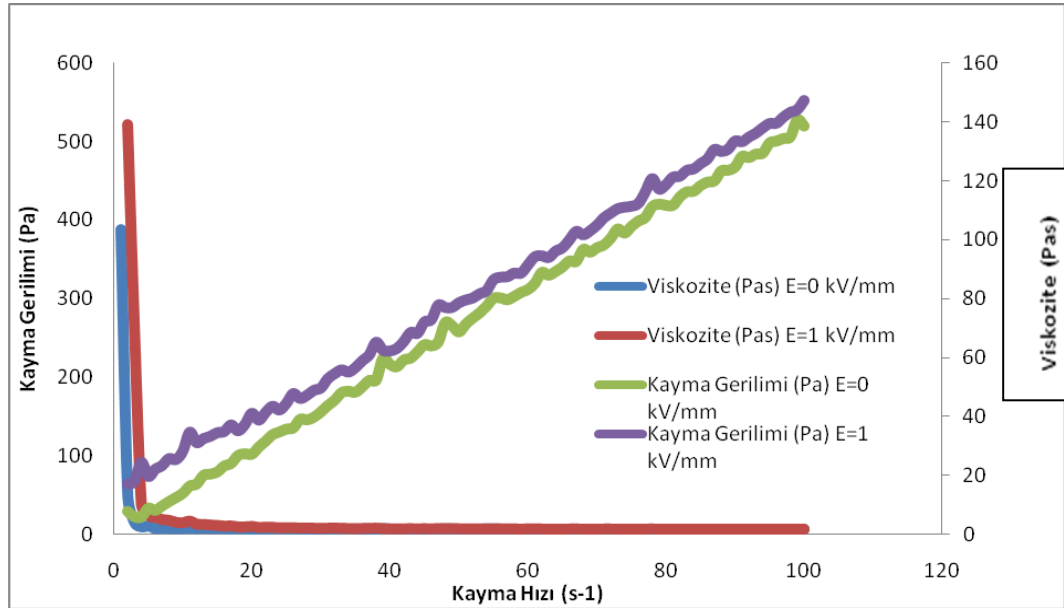
Tüm numuneler için maksimum elektrik alan viskoz kuvvetler ($F_{\eta Emax}$, N) dikkate alındığında aşağıdaki şekilde bir değişimin olduğu belirlendi: SK1($E = 2$ kV/mm, $\varphi = \%25$) 653×10^{-11} > SK2($E = 2,4$ kV/mm, $\varphi = \%20$) 573×10^{-11} > K1($E = 1$ kV/mm, $\varphi = \%25$) 243×10^{-11} > SPIN($E = 2$ kV/mm, $\varphi = \%20$) 123×653.10^{-11} > PIN($E = 1,5$ kV/mm, $\varphi = \%25$) 101×10^{-11} > K2($E = 1,2$ kV/mm, $\varphi = \%25$) 77×10^{-11} > TiO₂($E = 2,5$ kV/mm, $\varphi = \%15$) 28×10^{-11} . Bu sıralama dikkate alındığında yüzey aktif maddenin yapıya girmesi homopolimer ve nanokompozitlerde beklenildiği gibi maksimum elektrik alan viskoz kuvvetler değerinin artmasına neden olmuştur. Ayrıca yapıdaki TiO₂ miktarının artması hem yüzey aktif madde içeren hemde yüzey aktif madde içermeyen tüm nanokompozitlerde maksimum elektrik alan viskoz kuvvetler değerini arttırdığı belirlenmiştir.

Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi

Temsili olarak seçilen K2/SO ve SK2/SO numuneleri için elde edilen kayma hızı–viskozite–kayma gerilimi grafikleri sırasıyla Şekil 4.39 ve 4.40’da verilmiştir. Diğer numuneler için elde edilen grafikler ise ek 8’de verilmiş, elde edilen sonuçlar tüm numuneler için aşağıda kıyaslanarak tartışılmıştır.



Şekil 4.39. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune K2/SO, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25^\circ\text{C}$.



Şekil 4. 40. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: SK2/SO, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25^\circ\text{C}$.

Şekil 4.39 ve Şekil 4.40 incelendiğinde kayma hızının artmasıyla hem K2 hemde SK2 süspansiyonların viskozitelerinde üstel olarak bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma $E = 1$ kV/mm koşulunda daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. Ayrıca kayma hızında meydana gelen azalma ile kayma geriliminde de önemli

ölçüde artışlar meydana gelmektedir. Buradan süspansiyonların kayma incelmesi türünden non-Newtonian viskoelastik bir davranış gösterdiği sonucuna varılabilir. Kayma hızı ile kayma gerilimlerinin değişimine bakıldığında ise, hem K2 hemde SK2 numunesi E altında uygulanan kayma hızı neticesinde Bingham türü bir davranış sergilediği ve minimum kayma hızında belirli bir kayma gerilimi değerinden itibaren artışa geçtiği gözlenmiştir. Benzer sonuçlar diğer numuneler içinde elde edilmiştir ve ilgili grafikler ekte verilmiştir. Tanaka polianilin ve magnezyum hidroksitin SO ortamında hazırlanan süspansiyonları ile yaptığı çalışmalarda, $E = 0$ kV/mm ve $E \neq 0$ kV/mm koşullarında süspansiyonların kayma incelmesi gösterdiğini belirtmiştir [120]. Otsubo ise sıvı kristal polisiloksan/SO sisteminin $E = 0$ kV/mm ve $E \neq 0$ kV/mm şartlarında da kayma incelmesi türünden reolojik bir davranış gösterdiğini rapor etmiştir [121].

Tüm numuneler için çizilen kayma hızı-kayma gerilimi-viskozite grafiklerinden elde edilen $E = 0$ ve $E = 1$ kV/mm koşulundaki akma verimi (τ_y) ve $g = 100 \text{ s}^{-1}$ deki maksimum kayma gerilimi değerleri ise Çizelge 4.10 verilmiştir.

Çizelge 4. 10. Tüm numunelerin $E = 0$ ve $E = 1,0$ kV/mm iken ölçülen kayma gerilimi değerleri

Numuneler	τ_y (Pa) ($E = 0$ kV/mm)	τ_y (Pa) ($E = 1$ kV/mm)	$\Delta\tau_y$ (Pa)	Max τ_y (Pa) ($E = 0$ kV/mm)	Max τ_y (Pa) ($E = 1$ kV/mm)
PIN	0,22	19,05	18,83	138	140,8
K1	0,21	10,84	13,63	134,2	138,8
K2	0,21	24,72	24,51	148,2	161,4
TiO ₂	24,09	47,52	23,43	170,4	178,2
SPIN	0,47	11,49	11,02	135,3	143,7
SK1	0,21	8,72	8,51	148,2	176,3
SK2	6,04	48,16	42,12	138,6	147,4

Çizelge 4.10’da görüldüğü gibi numunelerde E kuvvetinin etkisi ile akma verimi değerlerinde artışlar görülmektedir. Bu da araştırılan PIN/TiO₂ nanokompozit/SO süspansiyon sisteminlerinin akıllı malzemeler olarak sınıflandırılabilceğinin bir diğer kanıtı olarak değerlendirilebilir. ER verileri topluca incelendiğinde, bu artışın

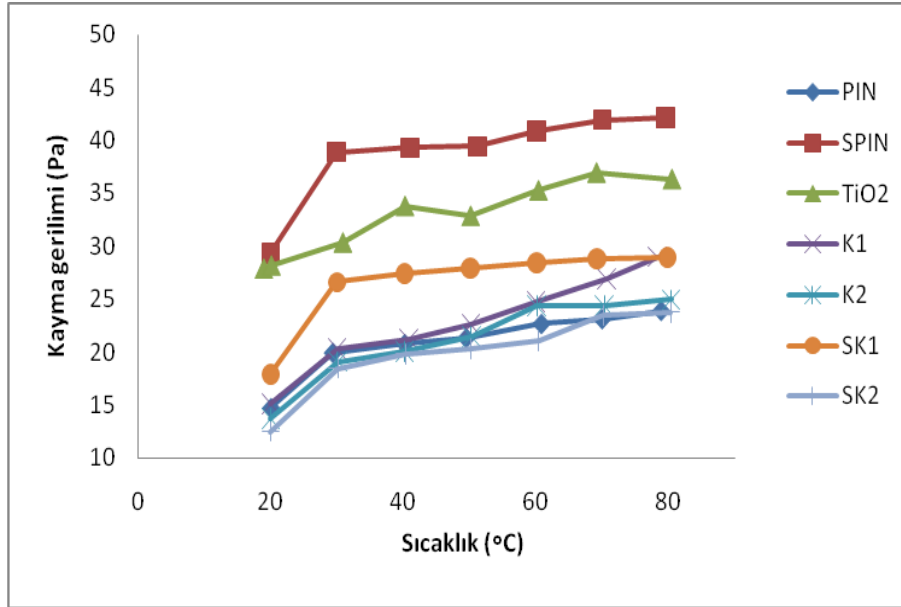
düşük kayma hızlarında büyük, yüksek kayma hızlarında küçük olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Kayma geriliminin sıcaklık ile değişimi

Sıcaklık etkisi, ER etkiyi değerlendirmek için önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklığın ER akışkan üzerine etkisi iki şekilde olmaktadır. Birincisi, ER süspansiyon için sıcaklık, polarizasyon etkisini kesin olarak değiştirebilir. Bunun yanında tanecik iletkenliği ve dielektrik sabiti de sıcaklıkla değişebilir. Sıcaklığın artmasıyla iletkenlikten sorumlu taşıyıcı yüklerin aktif hale gelmesi iletkenliğin artmasına sebep olmaktadır. ER süspansiyon içerisindeki taneciklerin iletkenliğinin artması ER aktivitenin artmasına neden olur.

Şekil 4.41’de tüm numuneler için $E = 0,5 \text{ kV/mm}$ ve $\phi = \%15$ koşullarında kayma geriliminin sıcaklık ile değişim grafiği verilmiştir. Süspansiyonların $20\text{--}80^\circ\text{C}$ aralığında, sabit kayma hızında ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$) yapılan ölçümlerde sıcaklık artışı ile ER aktivitelerin tüm süspansiyon sistemleri için arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 20°C ’den 80°C ’ye artmasıyla numunelerin ER aktivitelerindeki artış ($\Delta \tau = \tau_{80} - \tau_{20}$) K2 (13 Pa)>K1 (12 Pa)>SK2 (11 Pa)>SK1 (10 Pa)>PIN (9 Pa)>SPIN (8,5 Pa)>TiO₂ (8,4 Pa)’dır. Bu sıralamadan da görüldüğü gibi nanokompozit bileşimindeki TiO₂ oranı arttıkça ve yapıya yüzey aktif maddenin girmesiyle sıcaklık artışı ile yapılar zayıflamakta ve ER aktivitenin azaldığı görülmektedir.

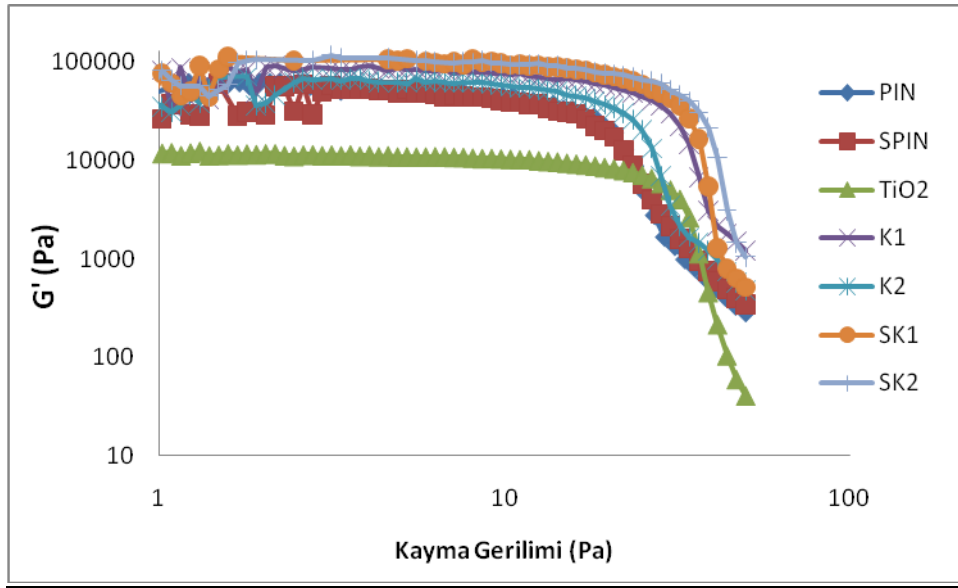
Literatürde çeşitli inorganik ve polimerik sistemler için yüksek sıcaklıklarda ER aktivitede artışlar rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda yüksek sıcaklıklardaki ER aktivite artışı yapısında su bulunan sistemler için elektriksel çift tabakanın polarizasyonundan; yapısında su bulunmayan kuru ER aktif sistemler için ise taneciklerin intrinsik özelliklerindeki (iyon mobilitesi gibi) artıştan kaynaklandığı rapor edilmiştir [122, 123, 124, 125, 126].



Şekil 4.41. Numunelerin kayma gerilimlerinin sıcaklıkla değişimi. $\phi = \%15$, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $E = 0,5 \text{ kV/mm}$

Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi

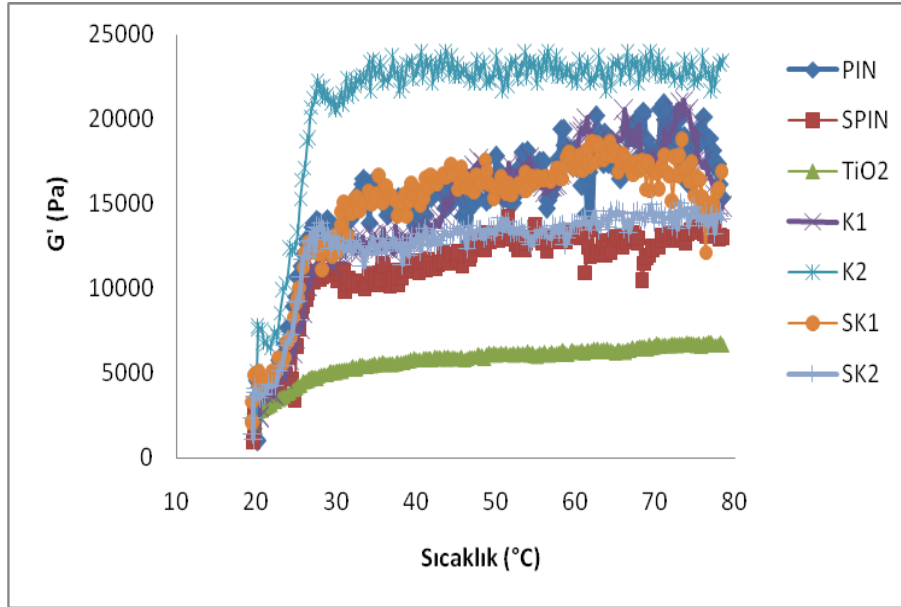
Tüm numunelerin süspansiyonlarında elastik modül (G' depolama modülü) üzerine kayma gerilimi etkisi $E = 1 \text{ kV/mm}$ ve $f = 1 \text{ Hz}$ şartları altında incelendi (Şekil 4.42). Artan kayma gerilimi ile malzemelerin elastiklik değerine kadar az bir artma, sonrasında ise artan kayma gerilimi ile orantılı olarak azalma gözlemlendi. Burada elastiklik modül değerlerindeki azalış, belirli bir kayma gerilimi değerinden sonra her bir malzemedeki E etkisi ile oluşmuş olan zincir yapılarının zayıflayarak yıkıma uğraması ile açıklanabilir. Literatürde Alüminyumborlat/SO ve PAN/ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ süspansiyonları ile yapılan çalışmalarda da artan kayma gerilimi ile malzemenin elastik modülünde azalmaların olduğu rapor edilmiştir [127, 128].



Şekil 4. 42. Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi. $\phi = \%15$, $E = 1 \text{ kV/mm}$, $f = 1 \text{ Hz}$

Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi

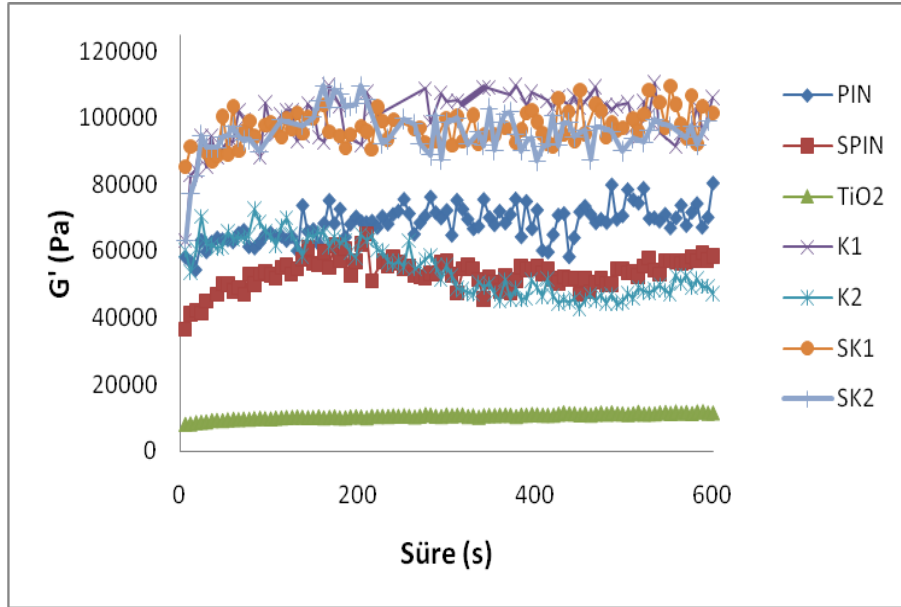
Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla tüm numuneler ile 20-80°C arasında bir seri deney yapıldı (Şekil 4.43). Sıcaklık artışıyla tüm numunelerin G' değerlerinde belirli bir düzen olmamakla birlikte artışlar gözlemlendi. Bunun nedeni artan sıcaklık ile iletkenlik değerinin artması ve taneciklerin daha iyi bir dizilime ulaşmasıdır. Benzer şekilde artan sıcaklık ile elastik modülde artışlar literatürde Kim ve arkadaşları tarafından polianilin/SO süspansiyon sistemi için de rapor etmişlerdir [129].



Şekil 4.43. Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi. $\phi = \%15$, $E = 0,5 \text{ kV/mm}$, $\tau = 5 \text{ Pa}$, $f = 1 \text{ Hz}$

Elastik modül üzerine zamanın etkisi

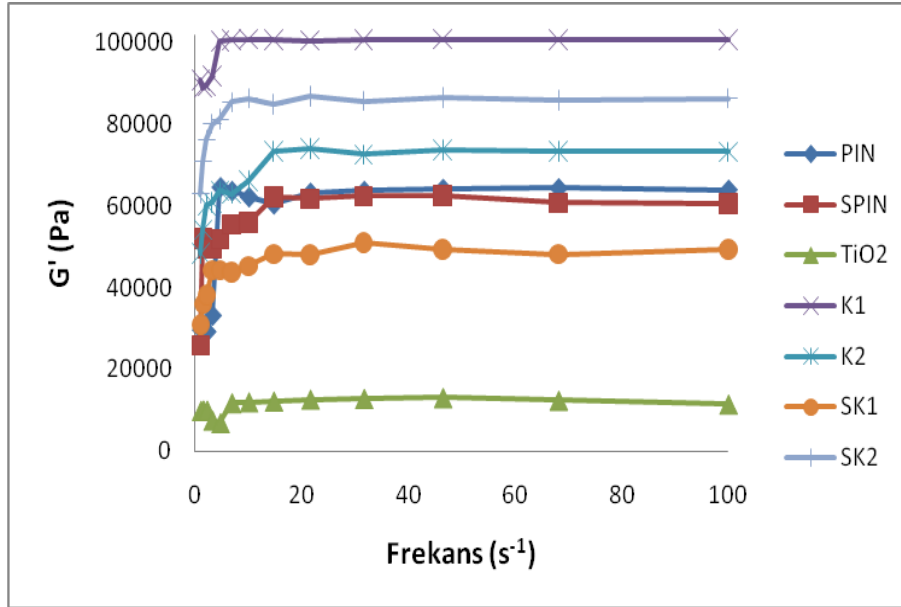
Hidrodinamik kuvvetlerin G' üzerine etkisini araştırmak amacıyla tüm numunelerin G' değerinin zamanla değişimi $E = 1 \text{ kV/mm}$ altında incelendi. Şekil 4.44'de görüldüğü gibi 600 s süresince E altında oluşan yapıda hidrodinamik kuvvetlerin etkisi ile malzemelerde bir güç kaybı oluşmadığı, G' değerlerinin deneysel hata sınırları içerisinde sabit kaldığı gözlemlendi.



Şekil 4.44. Elastik modül üzerine zamanın etkisi. $\phi = \%15$, $E = 1 \text{ kV/mm}$, $\tau = 5 \text{ Pa}$, $f = 1 \text{ Hz}$.

Elastik modül üzerine frekansın etkisi

ER akışkanların titreşim sönümlemedeki dinamik viskoelastik özelliklerini karakterize etmek için frekans önemli bir faktördür. Titreşim sönümlemenin ana parametrelerinden olan viskoelastik özellikleri belirlemek üzere, sabit kayma gerilimi, sıcaklık ve hacim kesrinde tüm numuneler üzerine $f = 1\text{-}100 \text{ Hz}$ arasında frekans uygulandı, elde edilen sonuçlar Şekil 4.45’de gösterildi. Şekilde görüldüğü gibi artan frekans değeri ile numunelerin G' değerlerinde ani bir artış gözlenmiş ve daha sonra artan frekans ile G' nün sabit kaldığı belirlenmiştir. Malzemelerin G' değerlerinin az da olsa artması titreşim sönümleme yeteneklerinin olduğunu göstermiştir. Hiamtup ve arkadaşları polianilin/SO süspansiyonun ER özelliklerini incelemiş ve artan frekansla elastik modülünde küçük artışlar rapor etmişlerdir [130].



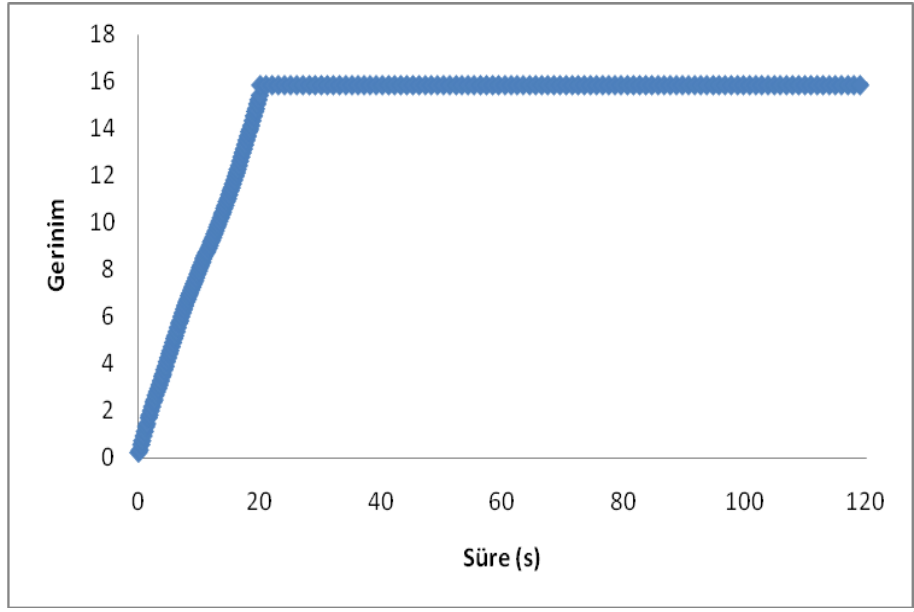
Şekil.4.45. Numunelerde elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 1 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$, $\tau = 5 \text{ Pa}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$

4.13.Sürünme-Geri Kazanım Deneyleri

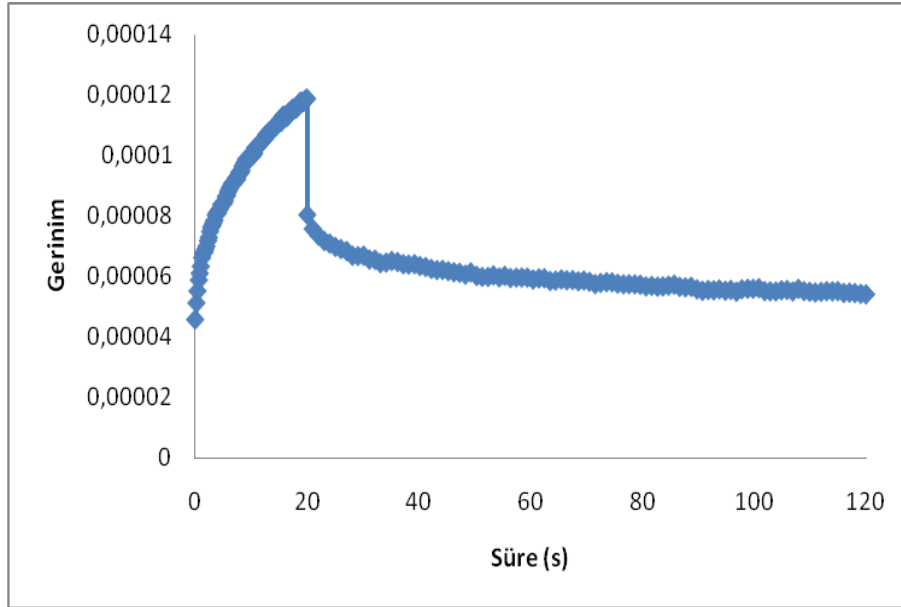
Bir malzemenin deformasyon ve geri kazanım özellikleri hakkında bilgi elde etmede sürünme-geri kazanım testleri kritik yöntemlerden birisidir. Sürünme-geri kazanım deneylerinde, izotermal şartlar altında malzemeye anlık sabit gerilim uygulanır ve gerilimdeki artış uygulanan süre boyunca ölçülür. Gerilim kaldırıldığında zamana bağlı bazı deformasyonlar geri kazanılabilir [131]. Polimerik malzemenin sürünme testlerine göstereceği tepki (zincirlerin yeniden düzenlenme hareketleri) malzemenin moleküler yapısına, uygulanan gerilimin büyüklüğüne, uygulanma süresine, çalışma sıcaklığına ve çalışılan malzemenin yapısının amorf veya kristalin olmasına bağlıdır. Bazı polimerik malzemelerde sürünmenin kalıcı ve tersinmez olmasının nedeni amorf bölgelerdeki moleküler kaymalar (molekül yapı taşlarının yerlerinden oynaması) ve kristalin bölgelerde gerçekleşen yeniden düzenlenmelerdir [132].

Viskoelastik akış özelliklerini incelemek amacı ile yapılan sürünme deneylerinde, tüm numunelere $E = 0 \text{ kV/mm}$ ve $E = 1 \text{ kV/mm}$ iken ilk 30 s süre ile $\tau = 20 \text{ Pa}$ sabit bir gerilim uygulanmış, sonra bu gerilim kaldırılmış ($\tau = 0 \text{ Pa}$) ve malzemelerde

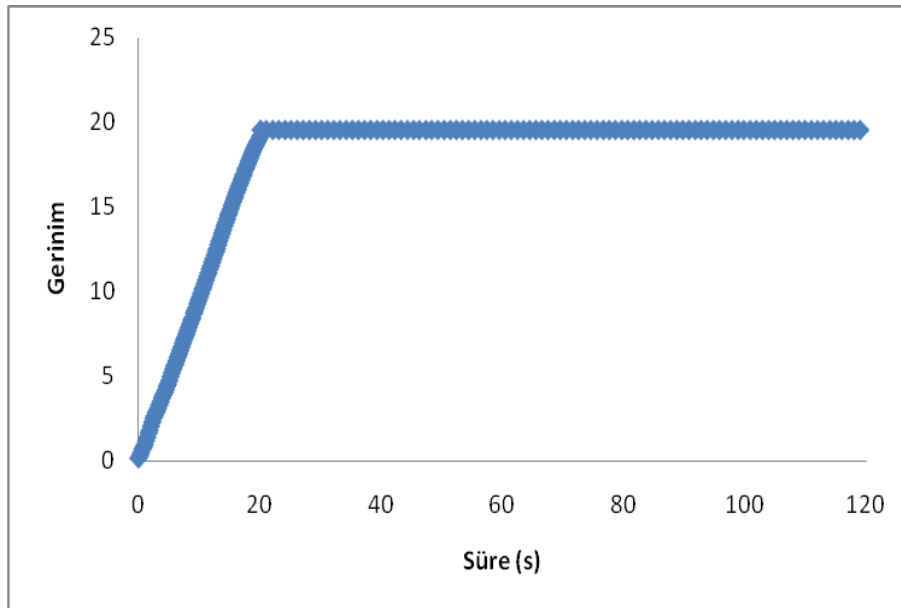
meydana gelen zamana bağılı deformasyonlar izlenmiştir. Temsili olarak seçilen K2/SO ve SK2/SO nanokompozit süspansiyon sistemi için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrileri sırasıyla Şekil 4.46-4.49’da ve diğer numunelere ait grafikler ise ek 9’da verilmiştir.



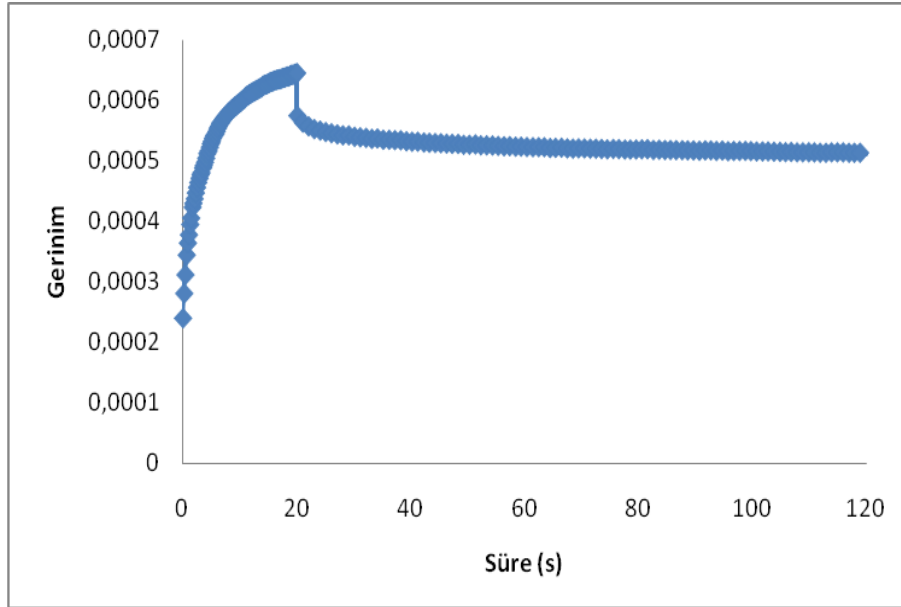
Şekil 4.46. Gerininin zaman ile değişimi, Numune:K2 $E = 0$ kV/mm $\tau = 20$ Pa (ilk 30 s), $\tau = 0$ Pa (30. s sonrası), $\phi = \%15$, $T = 25^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.47. Gerininin zaman ile değişimi, Numune: K2 $E = 1 \text{ kV/mm}$ $\tau = 20 \text{ Pa}$ (ilk 30 s), $\tau = 0 \text{ Pa}$ (30. s sonrası), $\phi = \%15$, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.48. Gerininin zaman ile değişimi, Numune:SK2 $E = 0 \text{ kV/mm}$ $\tau = 20 \text{ Pa}$ (ilk 30 s), $\tau = 0 \text{ Pa}$ (30. s sonrası), $\phi = \%15$, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.49. Gerininin zaman ile değişimi, Numune: SK2 $E = 1$ kV/mm $\tau = 20$ Pa (ilk 30 s), $\tau = 0$ Pa (30. s sonrası), $\phi = \%15$, $T = 25^{\circ}\text{C}$

Tüm numuneler için sürünme-geri kazanım eğrileri incelendiğinde, $\tau = 20$ Pa gerilim ve $E = 0$ kV/mm altında tüm numunelerde saf viskoz deformasyon gözlendi. Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) $t = 10$ s sonunda kompozit malzemede viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilemedi. Bu durum bağ gerilmeleri için kullanılan enerjinin depolanmadığını ve tamamen dağıldığını göstermektedir. Bu durum Li tarafından magnetoreolojik bir akışkan için de rapor edilmiştir [133].

$E = 1$ kV/mm altında yapılan testlerde tüm numunelerde sürünme fazında önce anlık gerininin artışı ile elastik deformasyon (γ_s), sonra zamanla oluşan deformasyon azaldığında geiken elastik gerininin (γ_d) ve ardından da gerininindeki lineer artış ile viskoz akma (γ_v) meydana gelmiştir. Geri kazanım fazında ise önce anlık gerininin (γ_e) geri kazanılmış, daha sonra da tersinmez viskoelastik geri kazanımlar tesbit edilmiştir. Sonuç olarak sürünme fazında oluşan γ_s geri kazanım fazında kazanılan γ_e gerininine eşit olmadığı için malzemelerin E altında lineer olmayan viskoelastik davranış sergilediği görülmüştür. Geri kazanılan gerininin viskoelastik malzemelerde elastikliğin bir ölçüsüdür. Bu da uygulanan E ile süspansiyon sisteminin katımsı bir hal aldığının bir göstergesidir. Bu durum uygulanan E 'nin malzemede polarizasyona

yol açtığını, malzemenin deformasyonu hafızasında tuttuğunu ve bu açıdan da akıllı malzeme olarak sınıflandırılabilirliğini göstermektedir.

Süspansiyonlar için uygulanan gerinin bir fonksiyonu olarak Eş. 4.6 kullanılarak hesaplanan % geri kazanılan gerinimler Çizelge 4.11’de topluca verilmiştir.

$$\% \text{ geri kazanılan gerinim} = \frac{\gamma_i - \gamma_f}{\gamma_i} \times 100 \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte; γ_i : uygulanan gerilimin kaldırılmasından önceki toplam gerinim, γ_f : gerinim kaldırıldıktan sonraki belirlenen son gerinimi ifade etmektedir [134].

Çizelge 4. 11. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu
% geri kazanılan gerinim sonuçları

%Geri kazanılan gerinim Malzeme	$E = 0 \text{ kV/mm}$	$E = 1 \text{ kV/mm}$
PIN/SO	0	47,3
SPIN/SO	0	25,5
TiO ₂ /SO	0	78,6
K1/SO	0	58,3
K2/SO	0	54,5
SK1/SO	0	33,6
SK2/SO	0	10,6

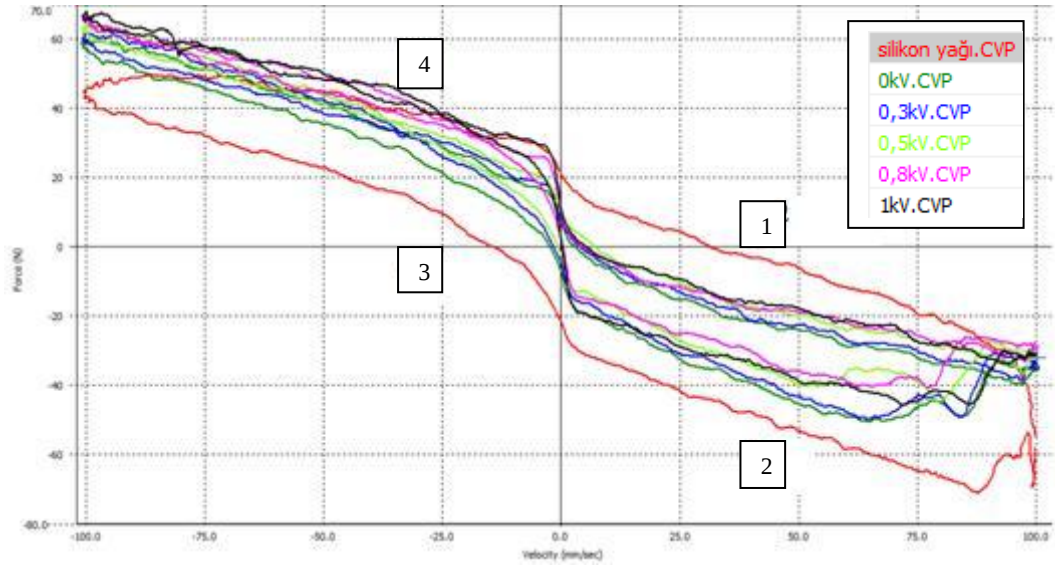
Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi $E = 1 \text{ kV/mm}$ de tüm numunelerde viskoelastik geri kazanımlar tespit edildi. % geri kazanılan gerinim değerleri sırasıyla TiO₂/SO>K1/SO>K2/SO>PIN/SO>SK1/SO>SPIN/SO>SK2/SO çıkmıştır. Bu verilerden numune içindeki TiO₂ miktarı arttıkça % geri kazanım değerinin arttığı sonucuna ulaşılabilir.

Çalışılan bütün süspansiyon sistemleri için sürünme deneyleri sonuçları ortak değerlendirildiğinde: $E = 1$ kV/mm ve $\tau = 20$ Pa gerilim altında, gerinim değerlerinde $E = 0$ 'daki duruma göre düşüşler tespit edilmiştir. Bu durum ise çalışılan numunelerin uygulanan E nedeniyle kendilerinin maruz kaldığı deformasyonu hafızalarında tuttuğunu ve malzemelerin bu açıdan da akıllı malzeme olarak davrandığını ve endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceğini göstermektedir.

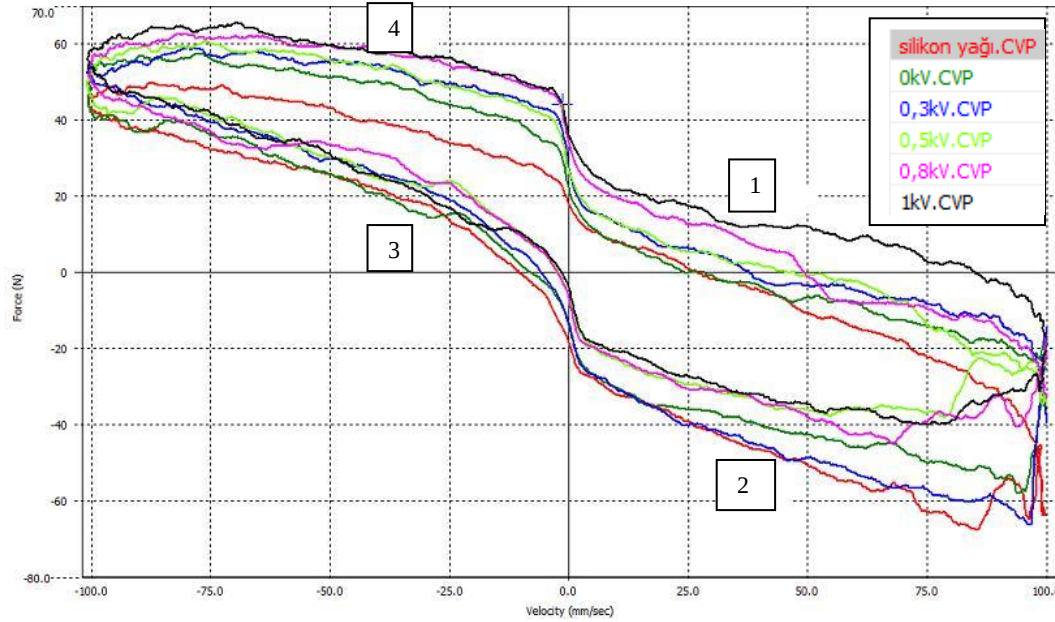
4.14. Otomobil amortisöründe yapılan Titreşim Sönümlene Ölçüm Sonuçları

Otomobil amortisöründe numunelerin titreşim sönümlene deneyleri bu malzemelerin potansiyel endüstriyel uygulamalarda gerçek sistemlerde titreşim sönümlene kapasitelerini belirlemek amacıyla yapılmıştır, ancak 250 mL gibi çok yüksek hacimde numune gerekmesi ölçümlerin sadece hazır numune olan TiO_2/SO sisteminde yapılabilmesine olanak sağlamış, kendi sentezlediğimiz homopolimer ve nanokompozit malzemelerde malzeme yetersizliğinden ölçümler alınamamıştır, bu ölçümler de ileriki çalışmalarda denenmeye çalışılacaktır.

Otomobil amortisöründe titreşim sönümlene çalışmaları için %5 ve %10 TiO_2 içeren 250 mL TiO_2/SO süspansiyonları hazırlandı. Bu süspansiyonlar ile $E = 0-1.0$ kV/6 mm aralığında 5 farklı elektrik alan kuvvetinde tam zamanlı titreşim sönümlene deneyleri yapıldı. Hazırlanan bu süspansiyonlar ile otomobil amortisöründe yapılan titreşim sönümlene deneylerinden elde edilen amortisör piston hızına karşı titreşim sönümlene kuvveti grafikleri Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'de görülmektedir. Grafikler incelendiğinde amortisörün kapanması esnasında (pistonun başlangıç noktasından aşağı doğru hareketi, histogramda 1 pozisyonu) amortisör piston hızının artmasıyla birlikte titreşim sönümlene kuvvetlerinde de tüm uygulanan elektrik alan kuvvetlerinde artışların olduğu tespit edildi.



Şekil 4.50. Amortisör piston hızının sönümlleme kuvvetine etkisi. Histogram evreleri: (1) ortadaki piston aşağı basarken, (2) aşağıdaki piston tekrar ortaya gelirken, (3) ortadaki piston yukarı çıkarken, (4) yukarıdaki piston tekrar başlangıç noktasına (amortisör hızı = 0.00 m/s) dönerken. Numune TiO_2/SO , $\phi = \%5$.



Şekil 4.51. Amortisör piston hızının sönümlleme kuvvetine etkisi. Histogram evreleri: (1) ortadaki piston aşağı basarken, (2) aşağıdaki piston tekrar ortaya gelirken, (3) ortadaki piston yukarı çıkarken, (4) yukarıdaki piston tekrar başlangıç noktasına (amortisör hızı = 0.00 m/s) dönerken. Numune TiO_2/SO , $\phi = \%10$.

Amortisörün açılma kısımlarında ise (histogramda 2 ve 3 pozisyonları) deneysel hata sınırları içerisinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak bu kısımlardaki hata amortisörün içinde kalan havanın süspansiyon içerisinde oluşmuş hava kabarcıklarından ve amortisörde elektrotlar arası mesafenin yüksek olmasından kaynaklanmış olabilir. Amortisörün elektrotları arası mesafenin yüksek olması (6 mm) ve süspansiyon içerisinde kalan hava kabarcığından dolayı farklı E altında oluşan sönümlleme kuvvetlerindeki artış miktarları beklenenden düşük çıkabilmektedir.

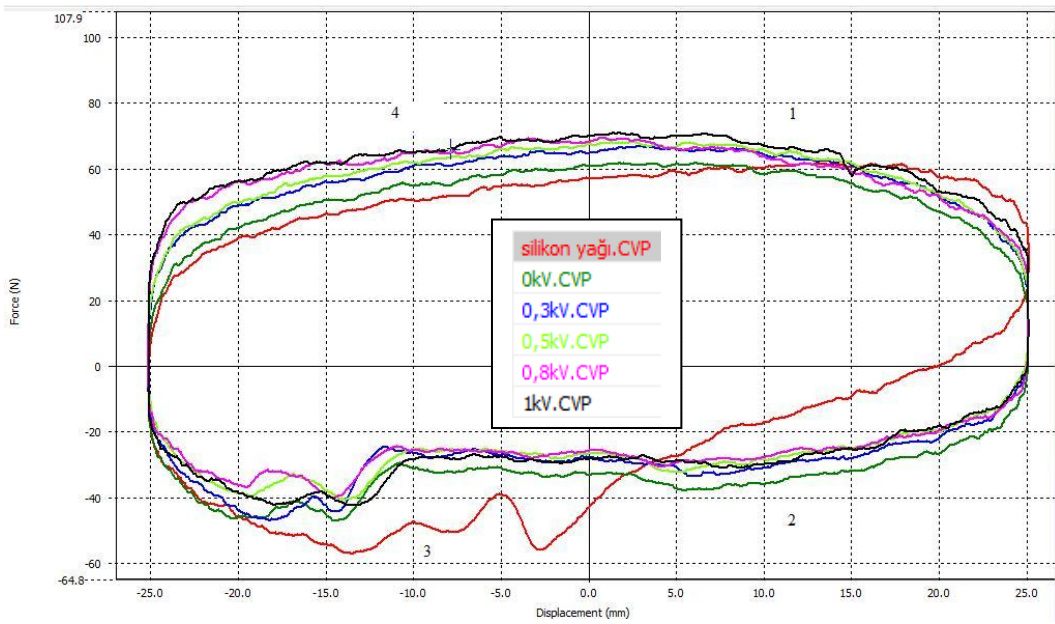
Bu histogramlardan elde edilen maksimum sönümlleme kuvvetleri Çizelge 4.12’de, görülmektedir.

Çizelge 4. 12. TiO_2 numunelerinden elde edilen Maksimum sönümlleme kuvvetleri

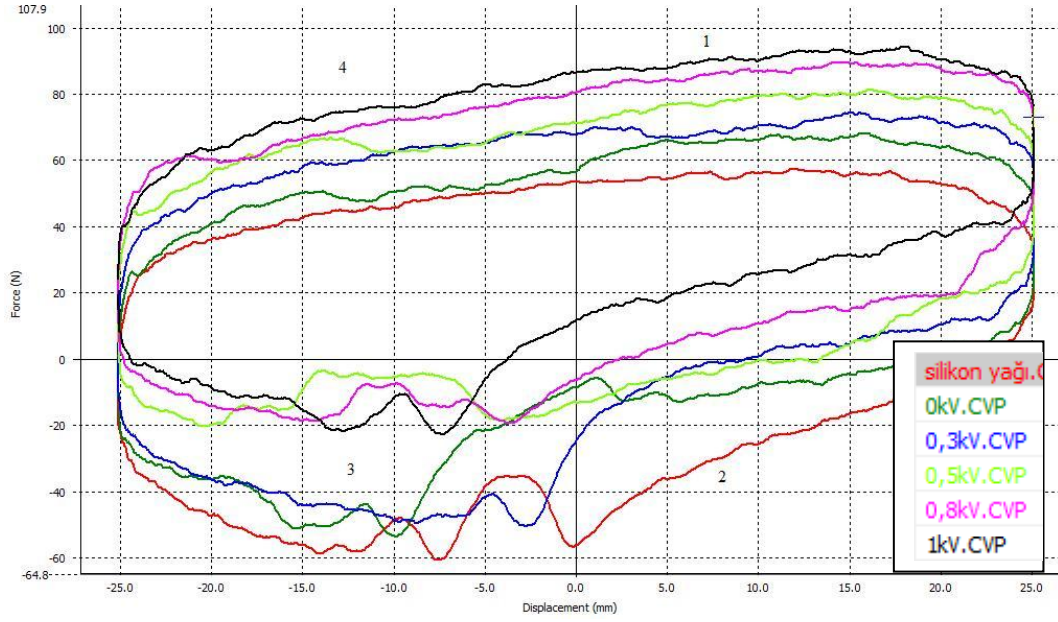
Numune	Elektrik Alan Kuvveti (kV/6 mm)	Maksimum Sönümlleme Kuvveti (N),
SO	0	52
%5 TiO_2 /SO	0	58
	0,3	59
	0,5	60
	0,8	62
	1	65
%10 TiO_2 /SO	0	61
	0,3	63
	0,5	65
	0,8	66
	1	68

Titreşim sönümlleme deneylerinde SO ile TiO_2 /SO süspansiyon sistemleri kıyaslandığında %5 ve %10 TiO_2 içeren süspansiyon sisteminin $E = 1$ kV/6 mm elektrik alan altında maksimum sönümlleme kuvveti artış oranı sırasıyla %38,5 ve %40,5 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuca göre süspansiyon içindeki TiO_2 oranı arttıkça süspansiyonun sönümlleme yeteneğinin arttığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.52 ve Şekil 4.53’de sırasıyla %5 TiO_2/SO ve %10 TiO_2/SO numunelerinin otomobil amortisöründe yer değiştirmeye karşı elde edilen sönümleme kuvveti değerlerini göstermektedir. Her iki grafikde de deneysel hata sınırları içerisinde uygulanan elektrik alan $E = 1 \text{ kV}/6 \text{ mm}$ iken maksimum titreşim enerjisi absorpsiyonu, bir diğer deyişle titreşim enerjisi sönümlenmesi gözlenmiştir. Uygulanan elektrik alanın artmasıyla histerisis çevrimin oluşturduğu kapalı alan da artmaktadır. Bu değişim, amortisörün her bir çevrimde sönümlenmiş olduğu titreşim enerjisinin de arttığını göstermektedir. Bu da çevrim esnasında daha az titreşim oluştuğu anlamına gelmekte olup, amortisör içerisindeki numune sistemlerinin titreşim sönümleme görevini yaptığını göstermektedir.



Şekil 4.52. Yer değiştirmenin sönümleme kuvveti üzerine etkisi. Çevrimin safhaları: (1) ortadaki piston aşağı basarken, (2) aşağıdaki piston tekrar ortaya gelirken, (3) ortadaki piston yukarı çıkarken, (4) yukarıdaki piston tekrar başlangıç noktasına (amortisör hızı = 0.00 m/s) dönerken. Numune %5 TiO_2/SO



Şekil 4.53. Yer değiştirmenin sönümlleme kuvveti üzerine etkisi. Çevrimin safhaları: (1) ortadaki piston aşağı basarken, (2) aşağıdaki piston tekrar ortaya gelirken, (3) ortadaki piston yukarı çıkarken, (4) yukarıdaki piston tekrar başlangıç noktasına (amortisör hızı = 0.00 m/s) dönerken. Numune %10 TiO_2/SO

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Poliindol homopolimeri ve K1 [PIN(77,3)/TiO₂(22,7)], K2 [PIN(91,7)/TiO₂(8,3)] hibrit nanokompozitleri FeCl₃ yükseltgen tuzu kullanılarak ($n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}} = 2:3$), SPIN [NaDS(1,98)/PIN(98,02)] homopolimeri ve SK1 [NaDS(19,8)/PIN(60,4)/TiO₂(19,8)], SK2 [NaDS(24)/PIN(68,2)/TiO₂(7,8)] hibrit nanokompozitleri ise anyonik yüzey aktif madde varlığında ($n_{\text{monomer}}:n_{\text{NaDS}}$ oranı 7:1), FeCl₃ yükseltgen tuzu kullanılarak ($n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}} = 2:3$) kimyasal polimerleşme yöntemi ile başarıyla sentezlendi.
2. PIN, SPIN, TiO₂, K1, K2, SK1 ve SK2 numunelerinin yapıları spektral, ısı ve mikroskopik yöntemler ile karakterize edildi. Manyetik, iletkenlik ve dielektrik gibi fiziksel özellikleri belirlendi..
3. Koloidal kararlılığa dağılan fazın ve hacim kesrinin etkisini incelemek üzere hazırlanan süspansiyonlarda $\phi = \%25$ hacim kesrindeki SK1/SO süspansiyonunun 25 günün sonunda $\%73,3$ ÇKO ile en yüksek kararlılıkta olduğu, artan ϕ ile kararlılığın arttığı tespit edildi. Bu durumun ER çalışmalar ve endüstriyel uygulamalar açısından uygun olduğu sonucuna varıldı.
4. Zeta potansiyeli ölçümlerinden tüm numunelerin endüstriyel uygulamalar için koloidal kararlılığı sağlayacak kadar ($+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$) ζ -potansiyeli değerine sahip olduğu; diğer taraftan bazik ortamlarda daha kararlı koloidal dispersiyonlar oluşturdukları sonucuna varıldı.
5. Elektoreometre ile yapılan çalışmalardan, ER aktivitenin, E ile arttığı tespit edildi. Ayrıca ER veriminin TiO₂/SO süspansiyonu haricindeki süspansiyonlarda artan hacim kesri ile arttığı, TiO₂/SO süspansiyonunda ise artan hacim kesri ile azaldığı sonucuna varıldı. En yüksek ER veriminin TiO₂ haricindeki numunelerde $\%25$ hacim kesrinde, TiO₂' de $\%5$ hacim kesrinde olduğu tespit edildi
6. Yedi süspansiyon sisteminde de hacim kesri ve E artışı ile viskozite, kayma gerilimi ve viskoz kuvvetler değerlerinde lineer artışlar gözlemlendi. Anyonik yüzey

aktif madde içeren numunelere daha yüksek E uygulanabildiği için maksimum viskozite, kayma gerilimi ve viskoz kuvvetler değerleri bu numunelerde görüldü.

7. Yedi süspansiyon sistemi için de kayma hızı ile viskozite değişimlerine bakıldığında $\dot{\gamma}$ artışı ile süspansiyonların η değerlerinin üstel olarak azaldığı ve kayma incilmesi türünden non-Newtonian viskoelastik davranışlar gösterdiği; kayma hızı ile kayma gerilimi değişimine bakıldığında ise Bingham türü davranışlar sergilediği tespit edildi.

8. Tüm numunelerde sıcaklık artışı ile ER aktivitenin az da olsa arttığı belirlendi.

9. Çalışılan yedi numunede de artan frekans ile G' değerlerinde azda olsa artışlar tespit edildi, yüksek frekans değerlerinde gözlenen G' kayıplarına rastlanmadı. Bu durum malzemelerin viskoelastik karakteristiklerinin tipik bir göstergesi olup, yüksek frekans değerlerinde malzemelerin titreşim sönümleme kapasitelerinin olduğunu gösterdi.

10. Sürünme testlerinden malzemelerin lineer olmayan viskoelastik deformasyonlar gösterdiği, uygulanan E' 'yi hafızasında tuttuğu ve bu nedenle endüstriyel uygulamalar için akıllı bir malzeme olarak sınıflandırılabilceği sonucuna varıldı.

11. Yapılan otomobil amortisörü titreşim sönümleme testlerinde SO ile TiO_2/SO süspansiyon sistemleri kıyaslandığında %5 ve %10 TiO_2 içeren süspansiyon sisteminin $E = 1 \text{ kV}/6 \text{ mm}$ elektrik alan altında maksimum sönümleme kuvveti artış oranı sırasıyla %38,5 ve %40,5 olarak tespit edildi. Bu sonuca göre süspansiyon içindeki TiO_2 oranı arttıkça süspansiyonun sönümleme yeteneğinin arttığı sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

1. Balcı, N., Bayramlı, E., Toppare, L., “Conducting polymer composites: polypyrrole and poly(vinyl chloride-vinyl acetate) copolymer”, **J. Appl. Polym. Sci**, 64: 667-671 (1997)
2. Wang, F., Li, L., Wan, X., Xue, G., “Modification of polyindole by the incorporation of pyrrole unit”, **J. Appl. Polym. Sci**, 85: 814-820 (2002).
3. Sarı, B., Talu, M., Gök, A., “Sythesis and characterization of nylon 6/polyalkylaniline conducting composites”, **J. Appl. Polym. Sci** 87: 1693-1701 (2003).
4. Li, X.G., Huang, M.R., Duan, W., Yang, Y.L., “Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations”, **Chemical Review**, 102: 2925 (2002).
5. Morita, M., “Multicolor electrochromic behavior of polyaniline composite films combined with polythiophene and poly(3-methylthiophene) films”, **Macromolecular Chemistry**, 194: 2361 (1993).
6. Heinze, J., “Electrochemistry of conducting polymers”, **Synthetic Metals**, 43 (1-2): 2805 (1991).
7. Öz, K., Yavuz, M., Yılmaz, H., Ünal, H.İ, Sarı, B., “Electrorheological properties and creep behavior of polyindole/poly(vinyl acetate) composite suspensions”, **Journal of Materials Science**, 43(4): 1451-1459 (2008).
8. Campbell, T.E., Hodgson, A.J., Wallace, G.G., “Incorporation of erythrocytes into polypyrrole to form the basis of a biosensor to screen for rhesus (D) blood groups and rhesus (D) antibodies”, **Electroanalysis**, 11: 215 (1999).
9. Lacroix, J.C., Camalet, J.L., Aeiyaç, S., “Aniline electropolymerization on mild steel and zinc in a two-step process”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 481: 76 (2000).
10. Tourillon, G., Garnier, F., “New electrochemically generated organic conducting polymers”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 135: 173 (1982).
11. Nie, G., Han, X., Hou, J., Zhang, S., “Low-potential electrochemical polymerization of 5-fluoroindole and characterization of its polymers”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 604: 125-132 (2007).

12. Cheshchevoi, V.N., Diner, V.A., Polushkin, V.A., "Electron spectroscopic study of cationic polymerization of indene", **Polymer Science**, 30(7): 1494-1500 (1988).
13. Shim, J.S., Kennedy, J.P., "Novel thermoplastic elastomers. III. synthesis, characterization, and properties of star-block copolymers", **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 38: 279-290 (2000).
14. Choi, H. J., Jhon, M. S., "Electrorheology of Polymers and Nanocomposites", **Soft Matter**, 5: 1562–1567 (2009).
15. Thomas, L., Tradi, M., Polton, A., Sigwalt, P., "Living cationic polymerization of indene 2. polymerization initiated with cumyl chloride/titanium tetrachloride and cumyl Chloride/n-butoxytrichlorotitanium initiating systems", **Macromolecules**, 26 (16): 4075-4082 (1993).
16. Kikuchi, Y., Fukunda, H., "Electrochemical polymerization of indene" **J. Polym. Sci., Part A.**, 11 (10): 2709 (1973).
17. Bozkurt, A., Erçelebi. E., Toppare, L., "Electronic properties of polypyrrole/polyindene composite/metal junctions", **Synthetic Metals**, 87: 219-223 (1996).
18. Hung, N.A., Cheramame, H., Sigwalt, P., "Polymerisation cationique de l'indene amorcée par le tetrachlorure de titane-II Influence de la temperature sur la vitesse de polymerisation", **Eur. Polym. J.**, 9 (5): 385-397, (1973).
19. Eckard, A.D., Ledwith, A., Sherrington, D.C., "Cationic polymerization of indene", **Donan Laboratories**, University of Liverpool, 444-451 (1971).
20. Mazeikene, R., Malinauskas, A., "Doping of polyaniline by some redox active organic anions", **European Polymer Journal**, 36: 1347-1353 (2000).
21. Sari, B., Talu, M., "Electrochemical polymerization and analysis of some aniline derivatives", **Turkish Journal of Chemistry**, 22: 301-307 (1998).
22. Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., "Electrochemical synthesis of polyindole on nickel-coated mild steel and its corrosion performance", **Surface & Coatings Technology**, 200: 2301-2309 (2005).
23. Xu, J., Nie, G., Zhang, S., Han, X., Hou, J., Pu, S., "Electrosyntheses of freestanding polyindole films in boron trifluoride diethyl etherate", **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 43: 1444-1453 (2005).
24. Billaud, D., Maarouf, E. B., Hannecart, E., "An Investigation of Electrochemically and Chemically Polymerized Indole", **Materials Research Bulletin**, 29 (12): 1239-1246 (1994).

25. Rajasudha, G., Rjeswari, D., Lavanya, B., Saraswathi, R., Annapoorni, S., Mehra, N. C., "Colloidal dispersions of polyindole", *Colloid Polym. Sci.*, 283: 575-582 (2005).
26. Talbi, H., Monard, G., Loos, M., Billaud, D., "Theoretical Investigation of The Monomer Reactivity in Polyindole Derivatives" *Synthetic Metals*, 101: 115-116 (1999).
27. Choi, K. M., Kim, C. Y., Kim, K. H., "Polymerization Mechanism and Physicochemical Properties of Electrochemically Prepared Polyindole Tetrafluoroborate", *Journal of Physical Chemistry*, 96 (9): 3782-3788 (1992).
28. Koiry, S. P., Saxena, V., Sutar, D., Bhattacharya, S., Aswal, D. K., Gupta, S. K., Yakhmi, J. V., "Interfacial Synthesis of Long Polyindole Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 595-599 (2007).
29. An, S., Abdiryim, T., Ding, Y., Nurulla, I., "A comparative study of the microemulsion and interfacial polymerization for polyindole", *Materials Letters*, 62: 935-938 (2008).
30. Kankare, J., "Electrical and Optical Polymer Systems-Fundamentals, Methods and Applications", *Marcel Dekker*, New York, 167-199 (1998).
31. Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., "TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications", *BKC, Inc Publishers*, Japan, 112-118, (1999).
32. Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., "Photocatalysis in TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results", *Chemical Reviews*, 95, 3, 735-758 (1995).
33. Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., "TiO₂ Photocatalysts and Diamond Electrodes", *Electrochimica Acta*, 45, 28, 4683-4690, (2000).
34. ASM Handbook, "Material Selection and Design", *CRC*, 20 (1997).
35. Hwu, J. M., Jiang, G. J, Gao, Z. M., Xie, W., Png, W. P., "The Characterization of Organic Modified Clay and Clay-Filled PMMA Nanocomposite", *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 1702-1710 (2002).
36. Ajagan, P. M., Schadler, Braun, P. V., "Nanocomposite Science and Technology", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 77 (2003).

37. Alexandre, M., Dubois, P., "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", ***Materials Science and Engineering***, 28: 1-63 (2000).
38. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A., "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids", ***Macromolecules***, 30 (20), 6333 – 6338 (1997).
39. Hasegawa N., Okamoto H., Kawasumi M., Usuki A., "Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids", ***Journal of Applied Polymer Science***, 74 (14), 3359 – 3364 (1999).
40. Okada, A., et al., "Composite material and process for producing the same", ***United States Patent***, No : 4894411 dated (16.01.1990).
41. Okada, A., et al., "Composite material and process for manufacturing same", ***United States Patent***, No : 4739007 dated (19.04.1988).
42. Usuki, A., et al., "Composite material containing a layered silicate", ***United States Patent***, No : 4889885 dated (26.12.1989).
43. Kawasumi, M., et al., "Process for producing composite material", ***United States Patent***, No : 4810734 dated (7.03.1989).
44. Ma, D.; Akpalu, Y. A.; Schadler, L. S., "Effect of Titania Nanoparticles on the Morphology of Low Density Polyethylene ", ***J. Polym. Sci B***, 2005, 43, 488.
45. Uygun, A., Turkoglu, O., Sen, S., Ersoy, E., Yavuz, A. G., Batir, G. G., "The electrical conductivity properties of polythiophene/TiO₂ nanocomposites prepared in the presence of surfactants", ***Current Applied Physics***, 9: 866-871 (2009).
46. Makela, K. K., "Characterisation And Performance of Electrorheological Fluids Based On Pine Oils", ***VTT Publications***, Finland, 15 (1999).
47. Winslow, W., M., "Methods And Means For Transmitting Electrical Impulses Into Mechanical Force" ***U.S. Pat. No: 2417850*** (1947).
48. Winslow, W., M., "Field Controlled Hydraulic Device" ***U.S. Pat. No: 2661596*** (1953).
49. Winslow, W., M., "Field response Force Transmitting Compositions", ***U.S., Pat. No: 3047507*** (1962).
50. Winslow, W. M., "Induced Vibration Suspension", ***Journal of Applied Physics***, 20: 1137-1140 (1947).

51. Gao, Z.W., Zhao, X.P., "Guest-controlling effects on ER behaviors of β -cyclodextrin polymer", *J. Coll. and Interface Sci.*, 289: 56-62 (2005).
52. Yılmaz, H., Değirmenci, M., Unal, H.I., "Electrorheological properties of PMMA-b-PSt copolymer suspensions", *J. Coll. and Interface Sci.*, 293: 489-495 (2006).
53. Lee, H. J., Chin, B. D., Yang, S. M., Park, O., "Surfactant Effect on the Stability and Electrorheological Properties of Polyaniline Particle Suspensions", *Journal of Colloid And Interface Science*, 206: 424-438 (1998).
54. Ünal, H.İ., Price, C., "Block copolymers of isoprene and tertiary butyl acrylate: synthesis, characterization and micelle formation", *European Polym. J. Chemistry*, 30 (9): 1037-1041 (1994).
55. Sari, B., Talu, M., Yildirim F., Balci, E. F., "Synthesis and Characterization of Polyurethane/Polythiophene Conducting Copolymer by Electrochemical method", *Applied Surface Science*, 205: 27-38 (2003).
56. Choi, H.J., Kim, T.W., Cho, M.S., Kim, S.G., Jhon, M.S., "Electrorheological characterization of polyaniline dispersions", *Eur. Polym. J.*, 33: 699-703 (1997).
57. Block, H., Kelly, J.P., "Electro-rheology" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21 (12): 1661-1677 (1988).
58. J.E. Strangroom, "Electrorheological fluids", *Phys. Techn.*, 14(6): 290-296 (1983).
59. Chiang Y. C. and Jamieson A. M., "Electrorheological determination of the Leslie viscosity coefficient (f_2) of a main-chain liquid crystal polymer in a nematic solvent" *Rheol. Acta*, 38, 268–273 (1999).
60. Filisko, F.E. In: Tao, R., Editor, Proc. Intern. Conf. On Electrorheological Fluids, *Word Sci*, 116 (1992).
61. 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 (1999).
62. Park, W.C., Choi, S.B., Suh, M.S., "Material characteristics of an ER fluid and its influence on damping forces of a damper Part I: material characteristics", *Materials and Design*, 20: 317-323 (1999).
63. Dlodlo, Z.B., Brookfield, D.J., "Compensator-based position control of an electrorheological actuator", *Mechatronics*, 9: 895-917 (1999).

64. Hao, Tion, Kawai, Akiko and Ikazaki, Fumikazu, "Mechanism of the Electrorheological Effect: Evidence from the conductive, Dielectric and Surface Characteristics of Water-free Electrorheological fluids", **Langmuir**, 14: 1256-1262 (1998).
65. Di, K., Yang, X. and Li, C., "Electrorheological behavior of copper phthalocyanine-doped mesoporous TiO₂ suspensions", **Journal of Colloid and Interface Science**, 294: 499-503 (2006).
66. Otsubo, Yasufumi, Sekine, Masahiro and Katayama Shingo "Effect of Adsorbed Water on the Electrorheology of silylated suspensions", **Journal of Colloid and Interface Science**, 50: 324-330 (1992).
67. Gehin, C., Persello, J., Charraut, D. And Cabace, B., "Electrorheological properties and microstructure of silica suspensions", **Journal of Colloid and Interface Science**, 273: 658-667 (2004).
68. Sahin, D., Sari, B., Unal, H. I., "An Investigation of Some Parameters on Electrorheological Properties of Polypyrrole Suspensions", **Turk J. Chem.**, 26: 113-124 (2002).
69. Kennedy, J.P., Midha, S., Keszler, B., "Living Carbocationic polymerization. 55. Living Polymerization of Indene", **Macromolecules**, 26: 424-428 (1993).
70. Mano, E.B., Calafate, B.A.L., "Electroinitiated Polymerization of Indene and Acenaphthylene", **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, 19: 3325-3331 (1981).
71. Hahn, S.F., Hillmyer, M.A., "High Glass Transition Temperature Polyolefins Obtained by the Catalytic Hydrogenation of Polyindene", **Macromolecules**, 36: 7-76 (2003).
72. Block, H. and Kelly, J.P., "Electro-rheology" **J. Phys. D:Appl. Phys**, 21(12): 1661-1677 (1988).
73. Akbulut, U., Eren, S., Toppare, L.K., "Electroinitiated cationic polymerization of indene", **J. Macromol. Sci-Chem.**, 21 (23): 335-342 (1984). ,
74. Choi, H. J., Kim, T. W., Cho, M. S., Kim, S. G., Jhon, M. S., "Electrorheological Characterization of Polyaniline Dispersions", **Eur. Polym. J.**, 33: 699-703 (1997).
75. Papadopoulos, C. A., "Brakes and clutches using ER fluids", **Mechatronics**, 8: 719-726 (1998).

76. 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 (1999).
77. Park, W. C., Choi, S. B., Suh, M. S., "Material characteristics of an ER fluid and its influence on damping forces of a damper Part I: material characteristics", ***Materials and Design***, 20: 317-323 (1999).
78. Dlodlo, Z. B., Brookfield, D. J., "Compensator-based position control of an electrorheological actuator", ***Mechatronics***, 9: 895-917 (1999).
79. Nicholas, S. H., "Electro-rheological Fuel Injector", ***US Patent***, 5019119, (1991).
80. Hao, T., "Electrorheological Suspensions", ***Advances in Colloid and Interface Science***, 97:1-35 (2002).
81. Wang, S., Hu, Y., Song, L., Wang, Z., Chen, Z., Fan, W., "Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite", ***Polymer Degradation and Stability***, 77: 423-426 (2002).
82. Yurtsever, M., Yurtsever, E., "A DFT study of polymerization mechanisms of indole", ***Polymer***, 43: 6019-6025 (2002).
83. Talbi, H., Ghanbaja, J., Billaud, D., Humbert, B., "Vibrational properties and structural studies of doped and dedoped polyindole by FT-IR, Raman and EEL spectroscopies", ***Polymer***, 38: 2099-2106 (1997).
84. Xu, J., Hou, J., Zhou, W., Nie, G., Pu, S., Zhang, S., "1H NMR spectral studies on the polymerization mechanism of indole and its derivatives", ***Spectrochimica Acta Part A***, 63: 723-728 (2006).
85. Talbi, H., Monard, G., Loos, M., Billaud, D., "Theoretical study of indole polymerization", ***Journal of Molecular Structure (Theochem)***, 434: 129-134 (1998).
86. Talbi, H., Monard, G., Loos, M., Billaud, D., "Theoretical investigation of the monomer reactivity in polyindole derivatives", ***Synthetic Metals***, 101: 115-116 (1999).
87. Saraç, A.S., Özkara, Ş., "In-situ spectroelectrochemical investigation of indole polymerization", ***International Journal of Polymeric Materials***, 53: 587-599 (2004).
88. Hahn, S.F., Hillmyer, M.A., "High Glass Transition Temperature Polyolefins Obtained by the Catalytic Hydrogenation of Polyindene", ***Macromolecules***, 36: 7-76 (2003).

89. Talbi, H., Ghanbaja, J., Billaud, D., Humbert, B., "Vibrational properties and structural studies of doped and dedoped polyindole by FT-IR, raman and EEL spectroscopies", **Polymer**, 38: 2099-2106 (1997).
90. Pandey, P.C., Prakash, R., "Polyindole modified potassium ion-sensor using dibenzo-18-crown-6 mediated PVC matrix membrane", **Sensors and Actuators B**, 46: 61-65 (1998).
91. Lu, J., Zhou, X., "A new approach of enhancing the shear stress of electrorheological fluids of montmorillonite nanocomposite by emulsion intercalation of poly-N-methaniline", **Journal of Colloidal Interface Science**, 273: 651-657 (2004).
92. Chotpattananont, D., Sirivat, A., Jamieson, A.M., "Creep and Recovery behaviors of a polythiophene-based electrorheological fluid", **Polymer**, 47: 3568-3575 (2006).
93. Gok, A., Sari, B., Talu, M., "Polymers, Composites, and Characterization of Conducting Polyfuran and Poly(2-bromoaniline)", **Journal of Applied Polymer Science**, 98: 2048-2057 (2005).
94. Choi, K. M., Kim, C. Y., Kim, K. H., "Polymerization Mechanism and Physicochemical Properties of Electrochemically Prepared Polyindole Tetrafluoroborate", **Journal of Physical Chemistry**, 96 (9): 3782-3788 (1992).
95. Chen, K. H., Yang, S. M., "Synthesis of Epoxy-Montmorillonite Nanocomposite", **Journal of Applied Polymer Science**, 86: 414-421 (2002).
96. Eraldemir, O., Sari, B., Gok, A., Unal, H. I., "Synthesis and Characterization of Polyindole/Poly(vinylacetate) Conducting Composites", **Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry**, 45: 205-211 (2008).
97. Hao, T., "Electrorheological Suspensions", **Advances in Colloid and Interface Science**, 97:1-35 (2002).
98. An, S., Abdiryim, T., Ding, Y., Nurulla, I., "A comparative study of the microemulsion and interfacial polymerization for polyindole", **Materials Letters**, 62: 935-938 (2008).
99. Talbi, H., Billaud, D., "Electrochemical properties of polyindole and poly (5-cyanoindole) in LiC₁₀₄-acetonitrile and in HCl and HC₁₀₄ solutions", **Synthetic Metals**, 93: 105-110 (1998).
100. Eraldemir, O., Sari, B., Gok, A., Unal, H. I., "Synthesis and Characterization of Polyindole/Poly(vinylacetate) Conducting Composites", **Journal of**

Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry, 45: 205-211 (2008).

101. Abthagir, P. S., Saraswathi, R., "Charge transport and thermal properties of polyindole, polycarbazole and their derivatives", **Thermochimica Acta**, 424: 25-35 (2004).
102. Samakande, A., Hartmann, P.C., Cloete, V., Sanderson, R.D., "Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene-clay nanocomposites", **Polymer**, 48: 1490-1499 (2007).
103. Velde, B., "Introduction to Clay Minerals", **Chapman&Hall**, London, 98-100 (1992).
104. Ke, Y.C., Stroeve, P., "Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites", 1nd ed., **Elsevier**, Amsterdam, 11-12, 17, 286 (2005).
105. Cheung, K.M., Bloor, D., Stevens, G.C., "Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes", **Polymer**, 29: 1709 (1988).
106. Billaud, D., Maarouf, E.B., Hannecart, E., "An investigation of electrochemically and chemically polymerized indole", **Materials Research Bulletin**, 29 (12): 1239-1246 (1994).
107. Vu, Q. T., Pavlik, M., Hebestreit, N., Rammelt, U., Plieth, W., Pflieger, J., "Nanocomposites based on titanium dioxide and polythiophene: Structure and properties", **Reactive and Functional Polymers**, 65:69-77 (2005).
108. Liqin, X., Xiaopeng, Z., "Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity", **J. Coll. and Interface Sci.** 296: 131-140 (2006).
109. Yükselen, Y., Kaya, A., "Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali,alkaline earth and hydrolyzable metal ions" **Water, Air, and Soil Pollution**, ,145: 155–168 (2003).
110. B. J. Kirby and E. F Hasselbrink, "Zeta potential of microfluidic substrates" **Electrophoresis**, 25: 203–213 (2004).
111. Lengalova, A., Pavlinek, V., Saha, P., Quadrat, O., Stejskal, J., "The effect of dispersed particle size and shape on t he electrorheological behaviour of suspensions", **Coll. and Surfaces**, 227: 1-8 (2003).
112. Yin, J. B., Zhao, X. P., "Electrorheological fluids based on glycerol-activated titania gel particles and silicone oil with high yield strength", **J. Coll. and Interface Sci.**, 257: 228-236 (2003).

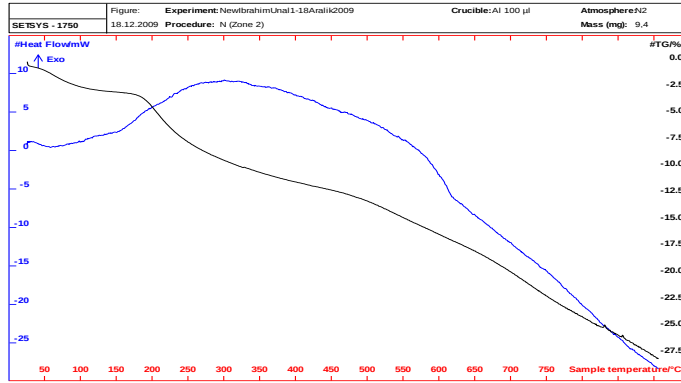
113. Klingenberg, D. J., Zukoski, C. F., “Studies on the steady-shear behaviour of electrorheological suspensions”, *Langmuir*, 6: 15-24 (1990).
114. Cho, M.S., Choi, H.J., Chin I.-J., Ahn, W.-S., “Electrorheological Characterization of Zeolite Suspensions”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 32: 233–239 (1999)
115. Yilmaz, H., Unal, H. I., Yavuz, M., “An Investigation of Electrorheological Properties of Calcium Carbonate Suspensions in Silicone Oil”, *Colloid Journal*, 67 (2): 268-273 (2005).
116. Lengalova, A., Pavlinek, V., Saha, P., Quadrat, O., Kitano, T., Stejskal, J., “Influence of particle concentration on the electrorheological efficiency of polyaniline suspensions”, *Eur. Polym. J.*, 39: 641-645 (2003).
117. Choi, U. S., Ahn, B. G., “Electrorheology of cellulose phosphate ester suspension as a new anhydrous er fluid”, *Coll. and Surfaces*, 168, 71-77 (2000).
118. Choi, U. S., Ko, Y. G., Kim J. Y., “Electrorheological performance of chitosan phosphate suspension”, *Polym. J.*, 32, 501-507 (2000).
119. Hao, T., “Electrorheological suspensions”, *Adv in Coll. and Interface Sci.*, 97: 1-35 (2002).
120. Tanaka, K., Oiwa, Y., Akiyama, R., Kubono A., “Shear thinning and electrorheological effect for neat liquid crystalline polysiloxane in the vicinity of isotropic-liquid crystalline phase transition”, *Polym. J.*, 30 (3) 171-176 (1998).
121. Otsubo, Y. and Edamure K., “Electric effects on the rheology of insulating oils in electrodes with flocked fabric”, *Rheol. Acta*, 38: 137-144 (1999).
122. Yin. J., Zhao. X., “Temperature effect of rare earth-doped TiO₂ electrorheological fluids”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34 2063–2067 (2001).
123. Klass, D. L., Martinek, T. W., “Electroviscous Fluids. I. Rheological Properties”, *Journal of Applied Physics*, 38: 67 (1967).
124. Klass, D. L., Martinek, T. W., “Electroviscous Fluids. II. Electrical Properties”, *Journal of Applied Physics*, 38: 75 (1967).
125. Treasurer, U. Y., Filisko, F. E., Radzilowski, L. H., “Polyelectrolytes as inclusions in electrorheologically active materials: Effect of chemical characteristics on ER activity”, *Journal of Rheology*, 35 (6): 1051-1068 (1991).

126. Conrad, H., Sprecher, A. F., Choi, Y., Chen, Y., “The temperature dependence of the electrical properties and strength of electrorheological fluids”, *Journal of Rheology*, 35 (7): 1393-1410 (1991).
127. Sarıkaya, Ş., Yavuz, M., Yılmaz, H., Ünal, H.İ., Sarı. B., “Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties Polyindene/Calcium Carbonate Composites”, *Polymer Composites*, 30 (5), 583-590 (2009).
128. Ji. L., ZHANG. J., “Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties of Polyaniline/Titanate Core-Shell Composite”, *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46, 688–693 (2009).
129. Kim, S. G., Lim J. Y., Sung. J. H., Choi H. J., Seo, Y., “Emulsion polymerized polyaniline synthesized with dodecylbenzenesulfonic acid and its electrorheological characteristics: Temperature effect”, *Polymer*, 48, 6622-6631 (2007).
130. Hiamtup, A. Sirivat, A. M. Jamieson, “Electrorheological properties of polyaniline suspensions: field-induced liquid to solid transition and residual gel structure”, *J. Colloid Interf. Sci.*, 295, 270 (2006).
131. Xu, Y., Qu, W.L. and Ko, J.M., “Seismic response control of frame structures Using magnetorheological/electrorheological dampers”, *Earthquake Engng Structt. Dyn.*, 29:557-575 (2000).
132. Hiamtup, P., Sirivat, A., Jamieson, A. M., “Electrorheological properties of polyaniline suspensions: Field-induced liquid to solid transition and residual gel structure”, *Journal of Colloid Interface Science*, 295: 270-278 (2006).
133. Li, W.H., Du, H., Chen, G., Yeo, S.H., “Experimental investigation of creep and recovery behaviors of magnetorheological fluids”, *Materials Science and Engineering A*, 333: 368-376 (2002).
134. Cho, M.S., Lee, C.H., Kim, J.W., Suh, K.D., “Linear viscoelasticity semiconducting polyaniline based electrorheological suspensions”, *Journal of Material Science*, 39 (4): 1377-1382 (2004).

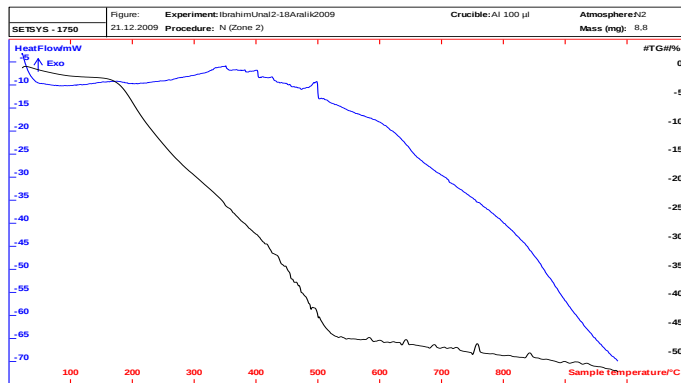
EKLER

EK-1 TGA/DSC eğrileri

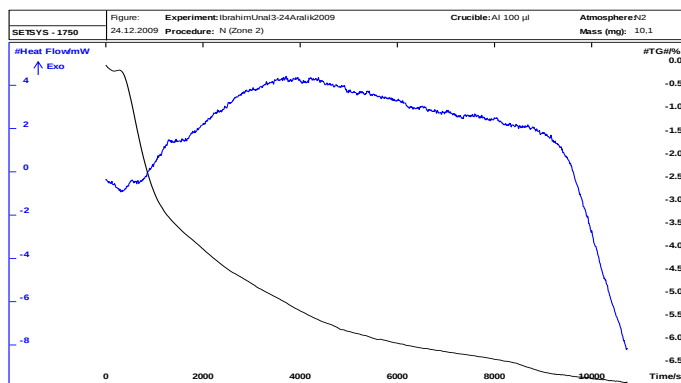
PIN homopolimerinin TGA/DSC eğrisi



SPIN homopolimerinin TGA/DSC eğrisi

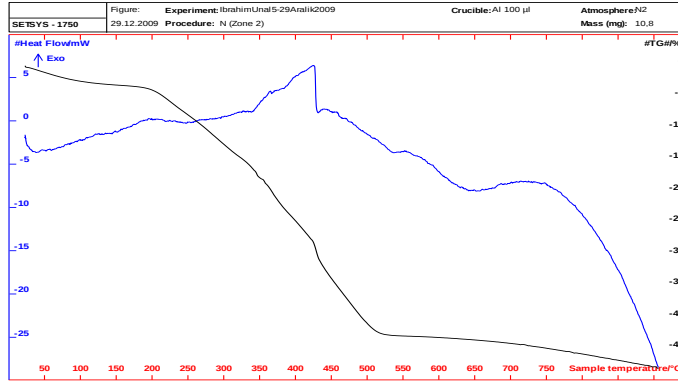


TiO₂' in TGA/DSC eğrisi

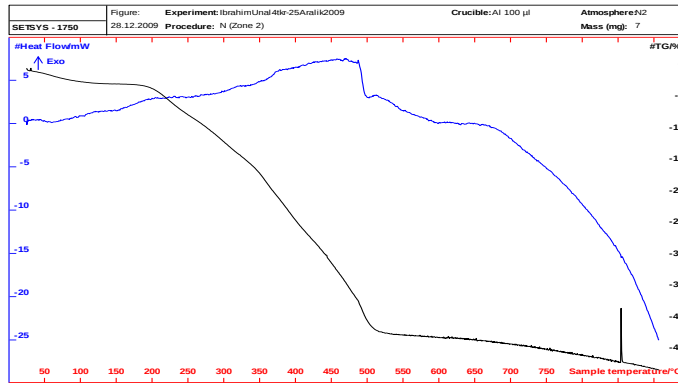


EK-1 (Devam) TGA/DSC eğrileri

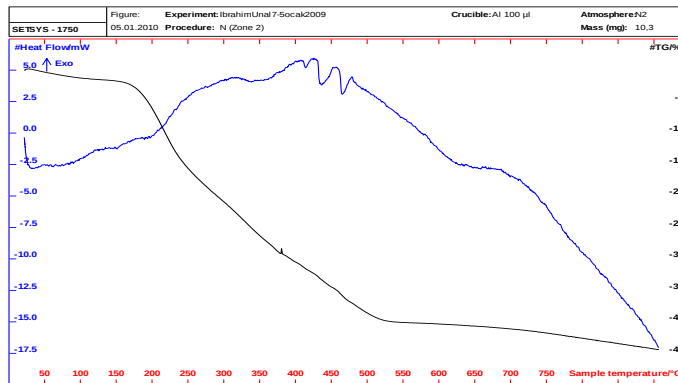
K1 nanokompozitin TGA/DSC eğrisi



K2 nanokompozitin TGA/DSC eğrisi

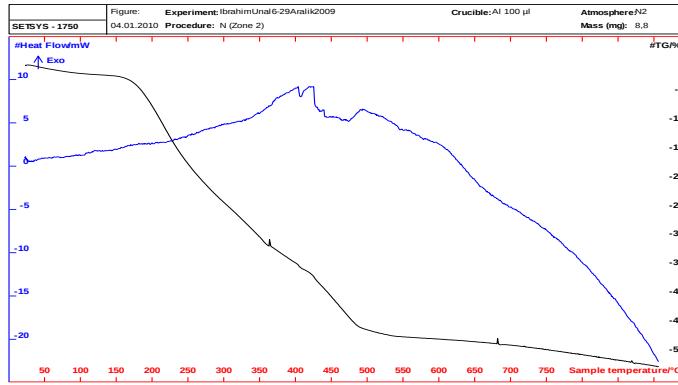


SK1 nanokompozitin TGA/DSC eğrisi



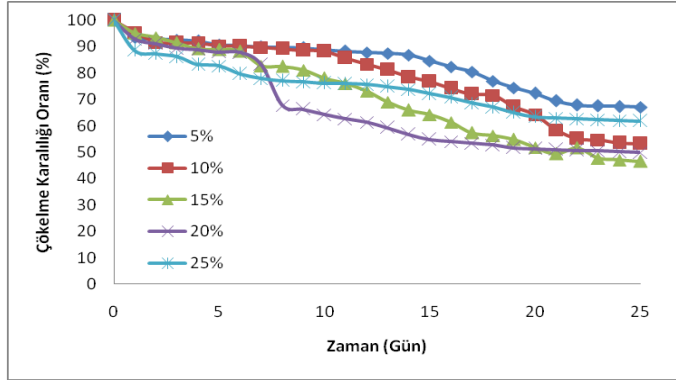
EK-1 (Devam) TGA/DSC eğrileri

SK2 nanokompozitin TGA/DSC eğrisi

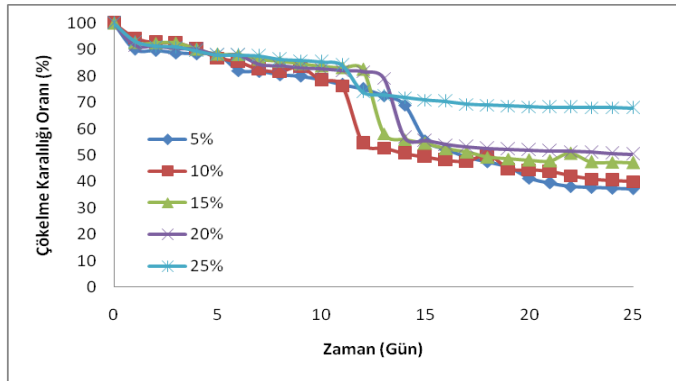


EK-2 Numunelerin kolloidal kararlılığına hacim kesrinin etkisi

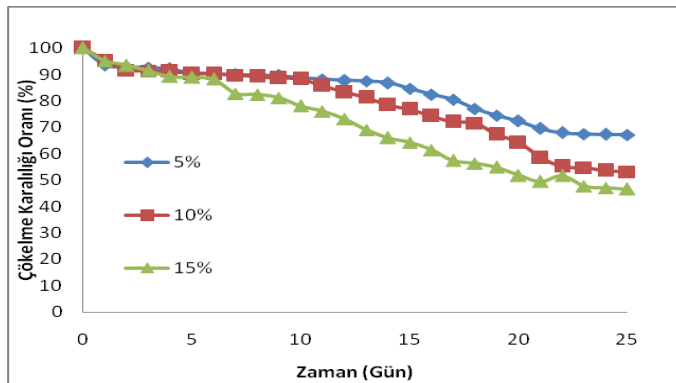
PIN homopolimerinin kolloidal kararlılığına hacim kesrinin etkisi



SPIN homopolimerinin kolloidal kararlılığına hacim kesrinin etkisi

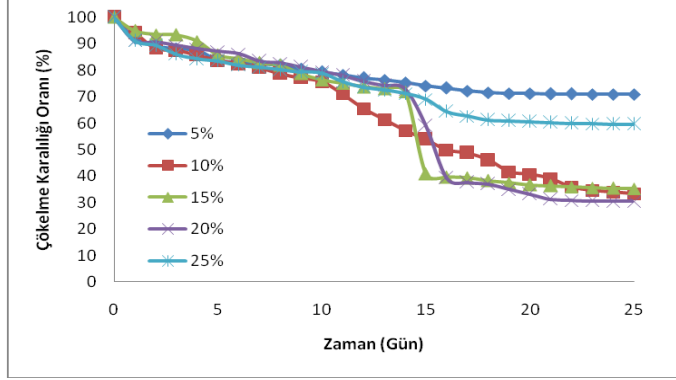


TiO₂' in kolloidal kararlılığına hacim kesrinin etkisi

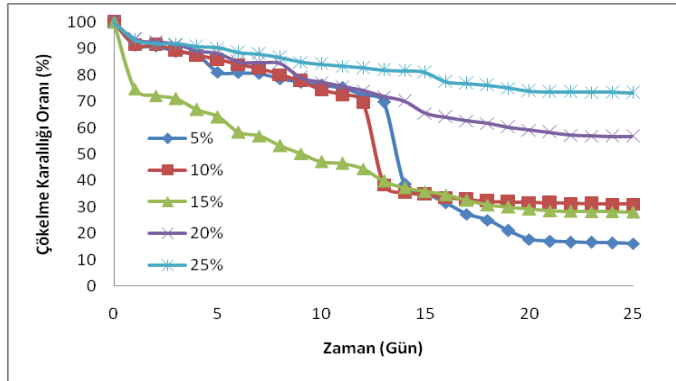


EK-2 (Devam) Numunelerin kolloidal kararlılığına hacim kesrinin etkisi

K1 nanokompozitin kolloidal kararlılığına hacim kesrinin etkisi

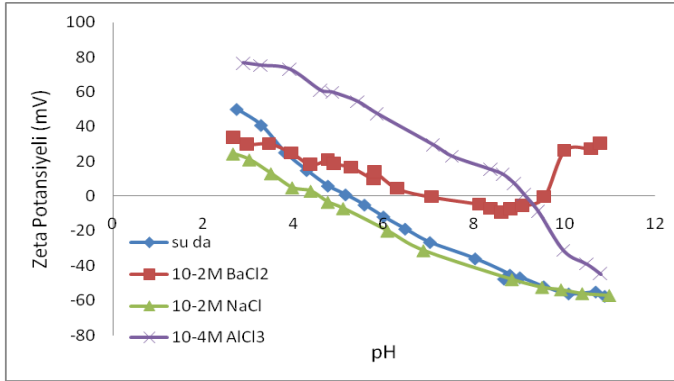


SK1 nanokompozitin kolloidal kararlılığına hacim kesrinin etkisi

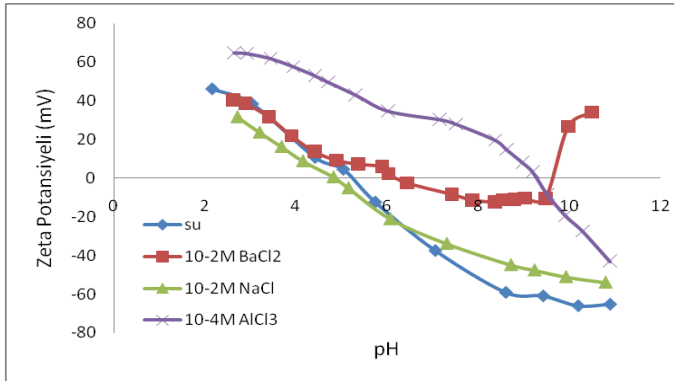


EK-3 Numunelerin zeta potansiyelleri üzerine; tek değerlikli (NaCl), çift değerlikli (BaCl_2) ve üç değerlikli (AlCl_3) katyonik tuzların etkisi

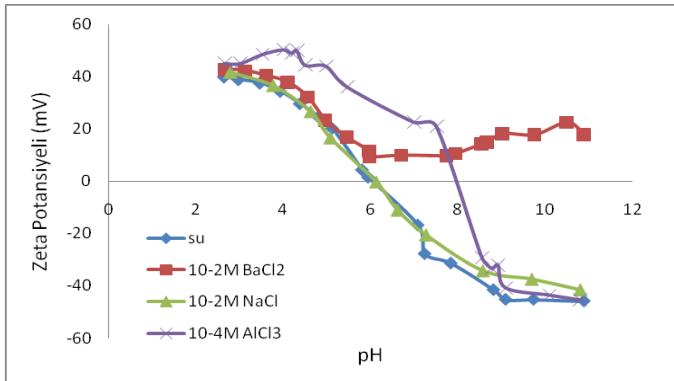
PIN homopolimeri için; katyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi



SPIN homopolimeri için; katyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi

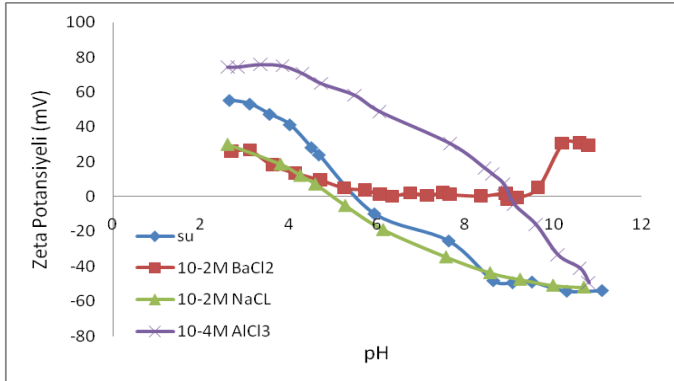


TiO_2 için; katyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi

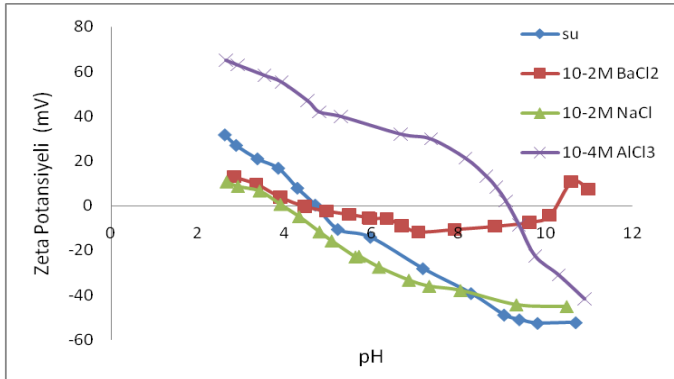


EK-3 (Devam) Numunelerin zeta potansiyelleri üzerine; tek değerlikli (NaCl), çift değerlikli (BaCl_2) ve üç değerlikli (AlCl_3) katyonik tuzların etkisi

K1 nanokompoziti için; katyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi

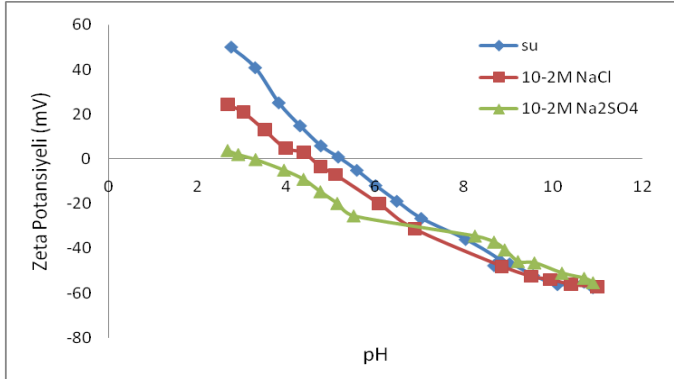


SK1 nanokompoziti için; katyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi

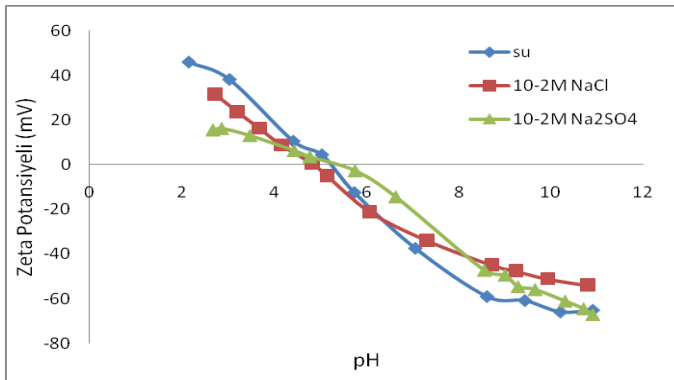


EK-4 Numunelerin zeta potansiyelleri üzerine; tek değerlikli (NaCl) ve çift değerlikli (Na_2SO_4) anyonik tuzların etkisi

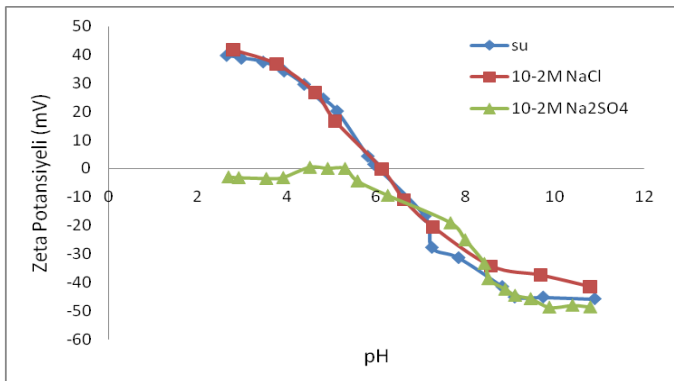
PIN homopolimeri için; tek ve çift değerlikli anyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi.



SPIN homopolimeri için; tek ve çift değerlikli anyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi.

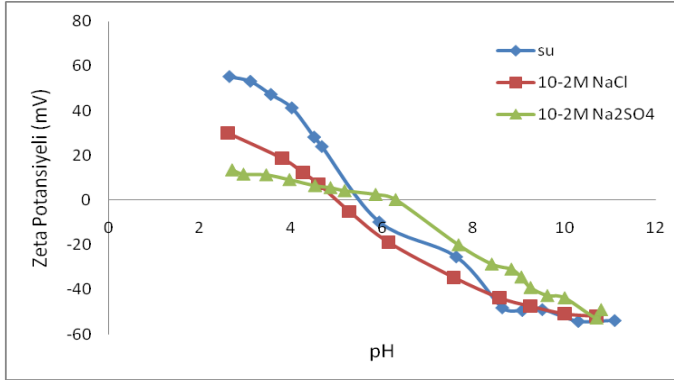


TiO₂ için; tek ve çift değerlikli anyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi.

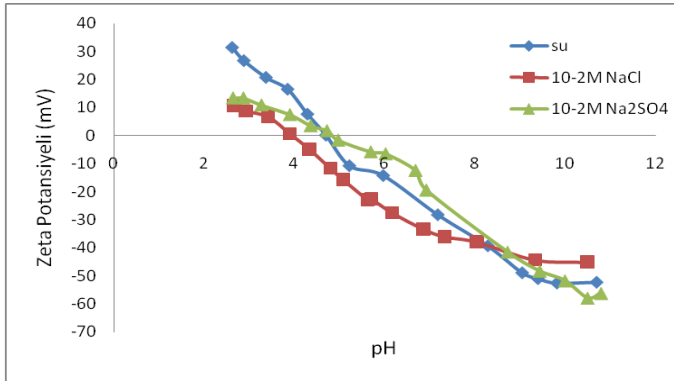


EK-4 (Devam) Numunelerin zeta potansiyelleri üzerine; tek değerlikli (NaCl) ve çift değerlikli (Na_2SO_4) anyonik tuzların etkisi

K1 nanokompoziti için; tek ve çift değerlikli anyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi.

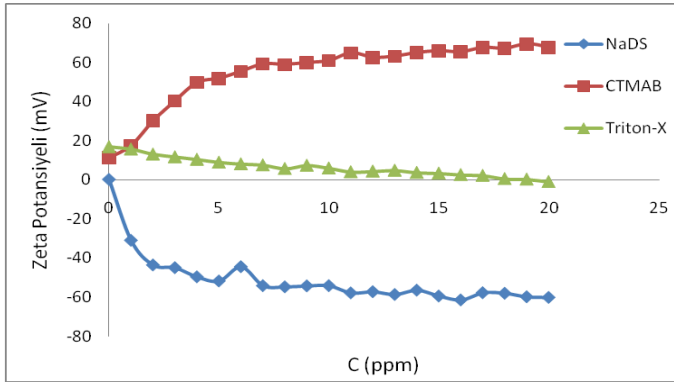


SK1 nanokompoziti için; tek ve çift değerlikli anyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi.

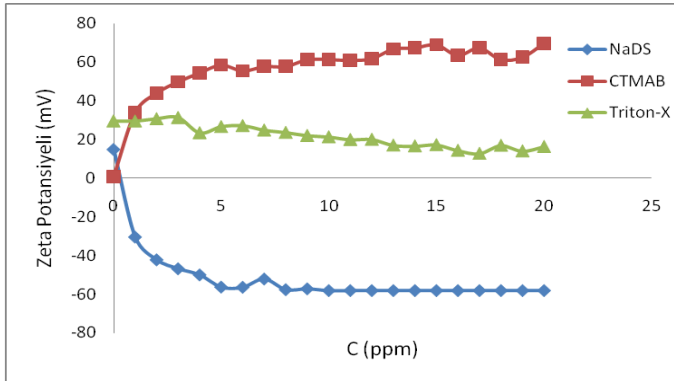


EK-5 Numunelerin zeta potansiyeli üzerine; katyonik (CTMAB), anyonik (NaDS) ve iyonik olmayan (Triton-X) yüzey aktif maddelerin etkisi.

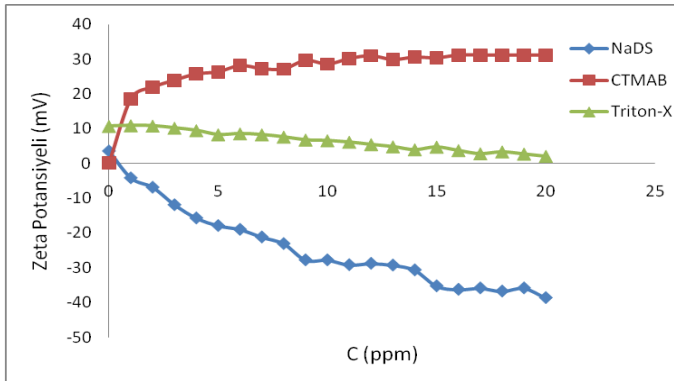
PIN homopolimeri için; yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeli üzerine etkisi.



SPIN homopolimeri için; yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeli üzerine etkisi.

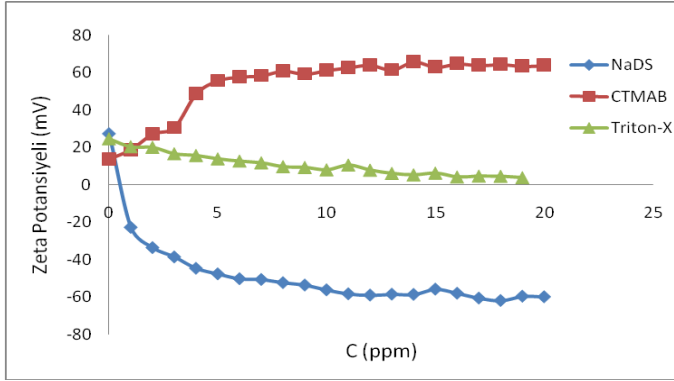


TiO₂ için; yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeli üzerine etkisi.

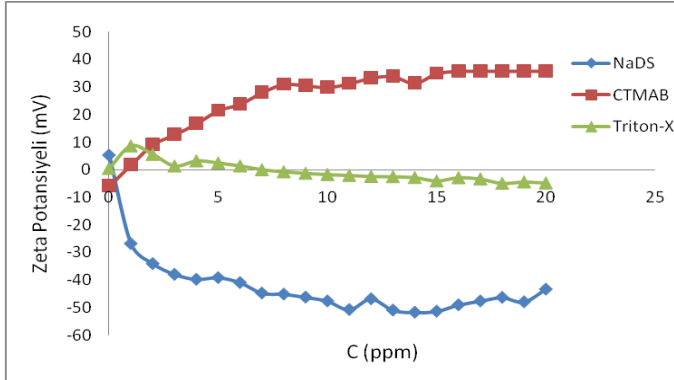


EK-5 (Devam) Numunelerin zeta potansiyeli üzerine; katyonik (CTMAB), anyonik (NaDS) ve iyonik olmayan (Triton-X) yüzey aktif maddelerin etkisi.

K1 nanokompoziti için; yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeli üzerine etkisi.

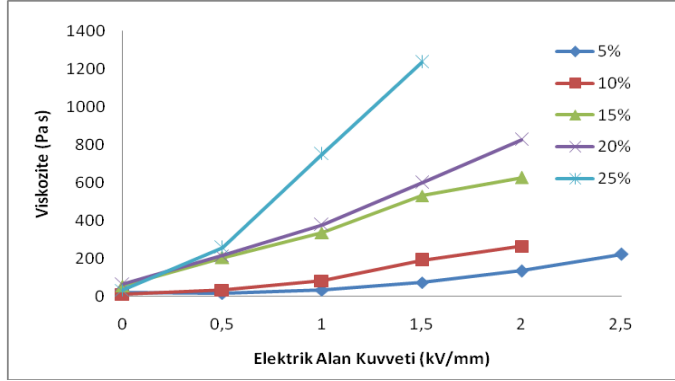


SK1 nanokompoziti için; yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeli üzerine etkisi.

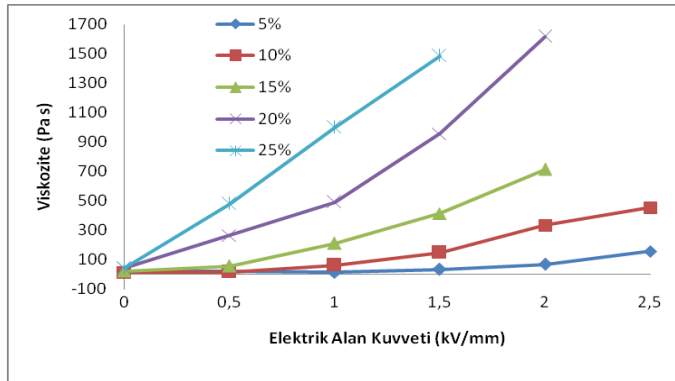


EK-6 Numunelerde viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi

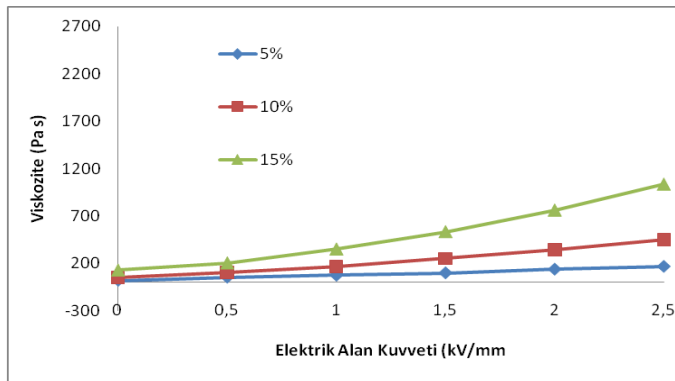
PIN homopolimeri için; viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi



SPIN homopolimeri için; viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi

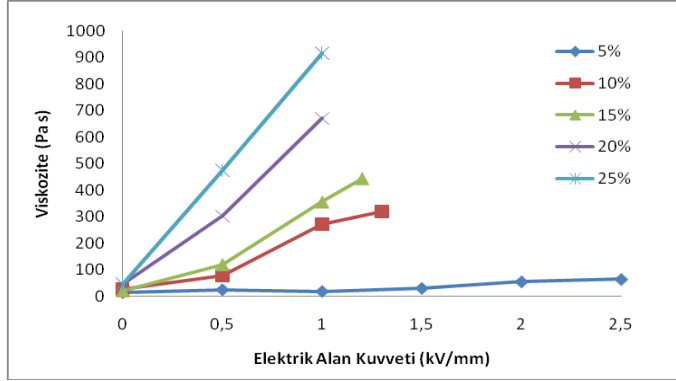


TiO₂ için; viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi

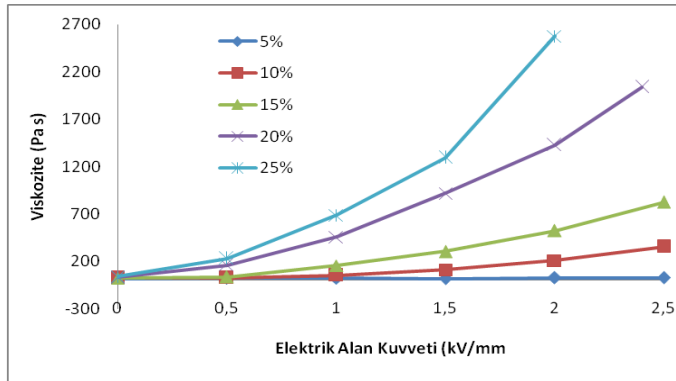


EK-6 (Devam) Numunelerde viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi

K1 nanokompoziti için; viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi

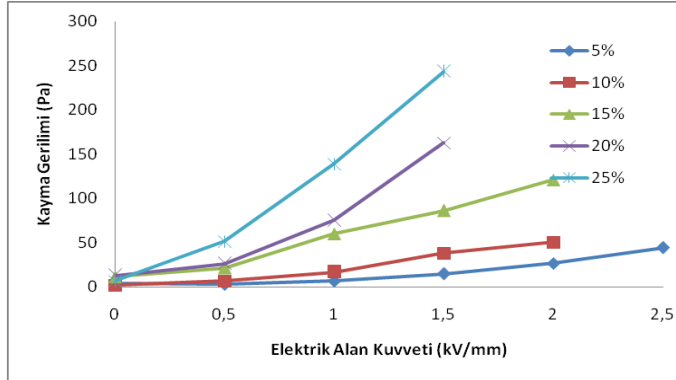


SK1 nanokompoziti için; viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi

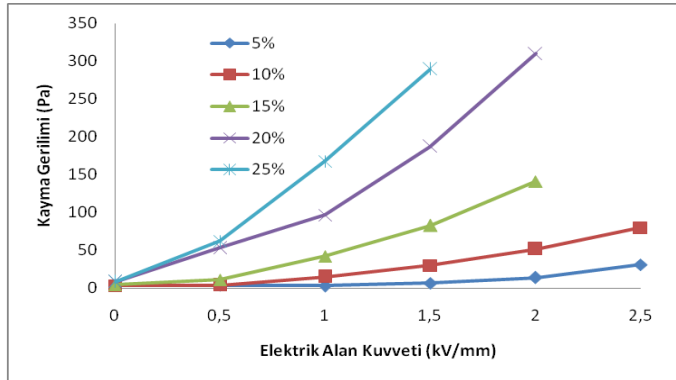


EK-7 Numunelerde elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi.

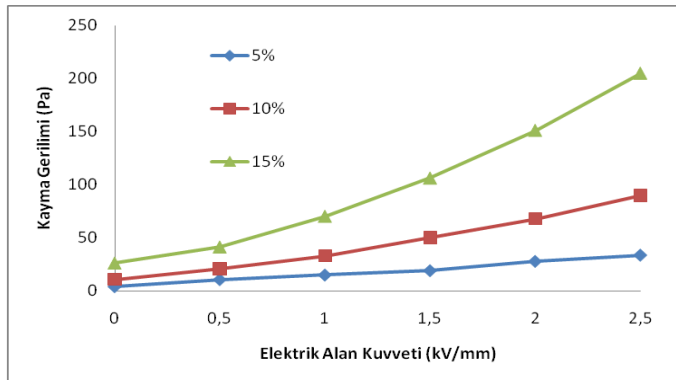
PIN homopolimeri için; elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi.



SPIN homopolimeri için; elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi.

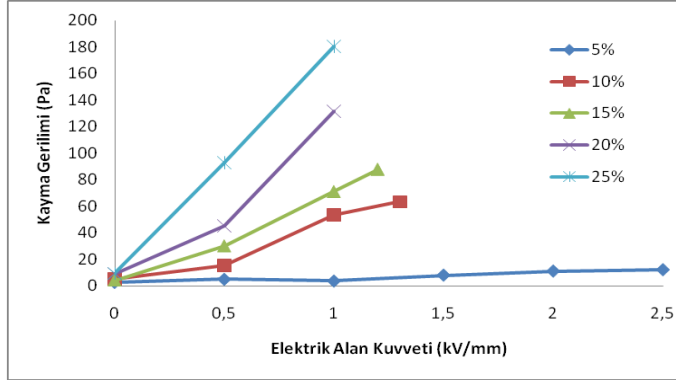


TiO₂ için; elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi.

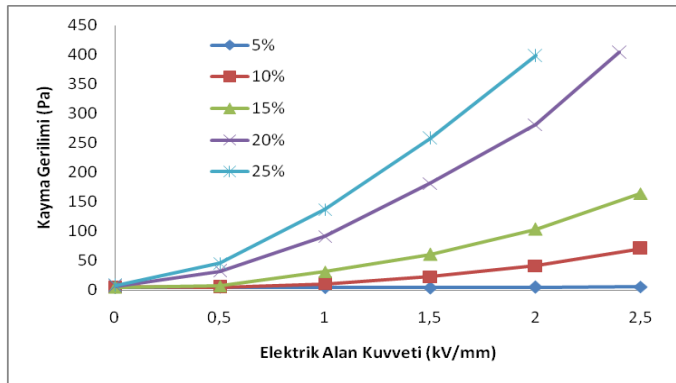


EK-7 (Devam) Numunelerde elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi.

K1 nanokompoziti için; elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi.

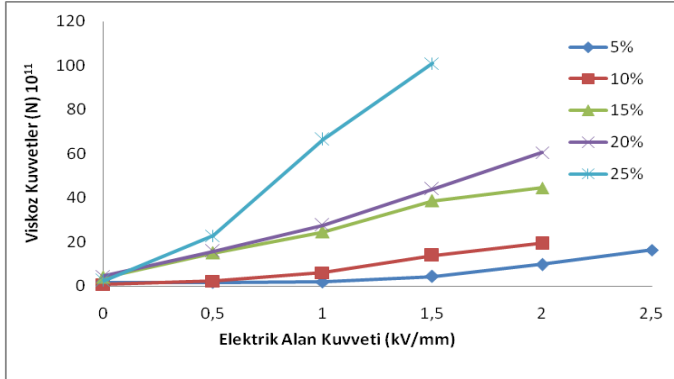


SK1 nanokompoziti için; elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi.

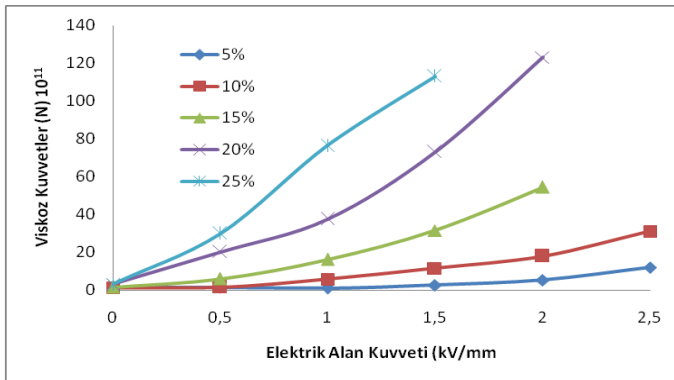


EK-8 Numunelerde viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi

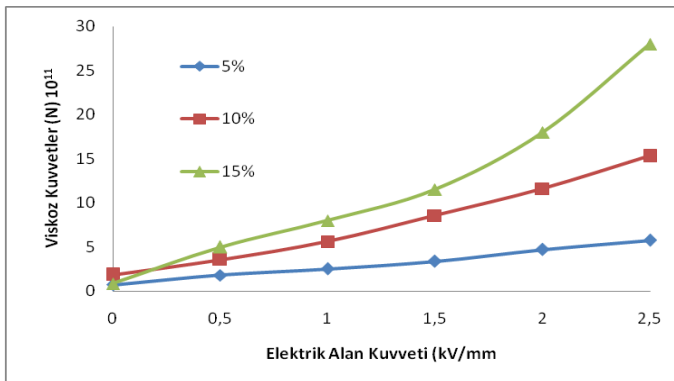
PIN homopolimeri için; viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi



SPIN homopolimeri için; viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi

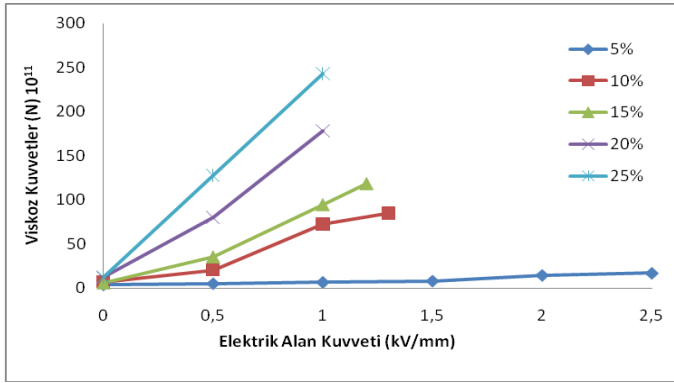


TiO₂ için; viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi

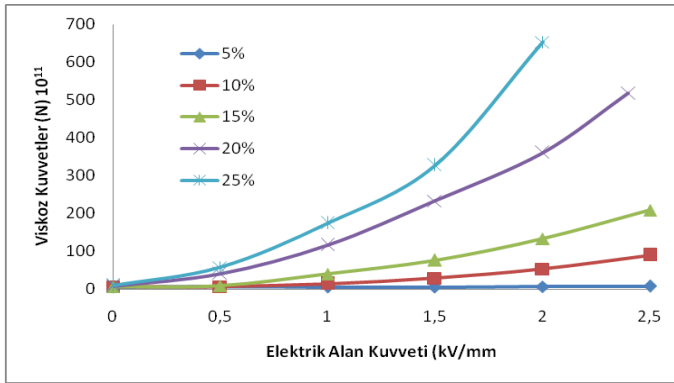


EK-8 (Devam) Numunelerde viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi

K1 nanokompoziti için; viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi

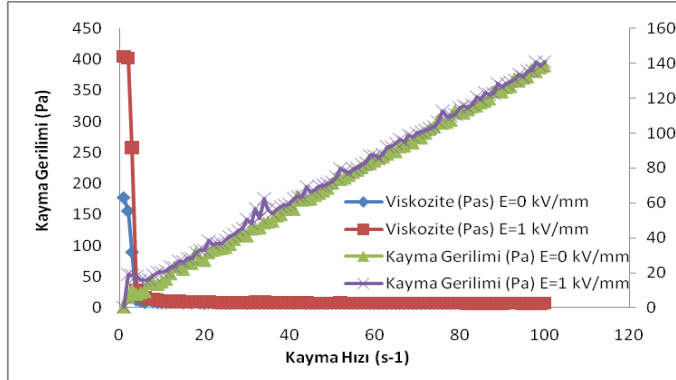


SK1 nanokompoziti için; viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin etkisi

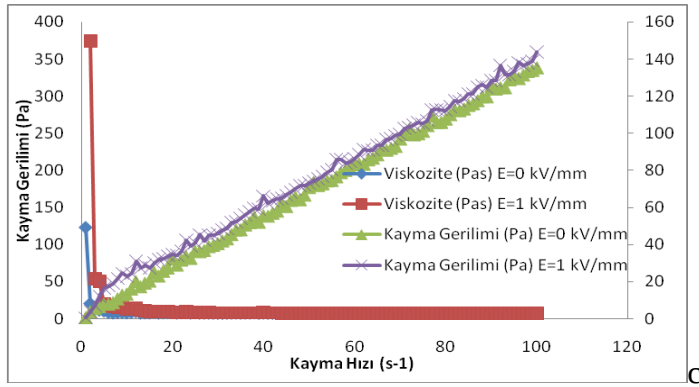


EK-9 Numunelerde kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi.

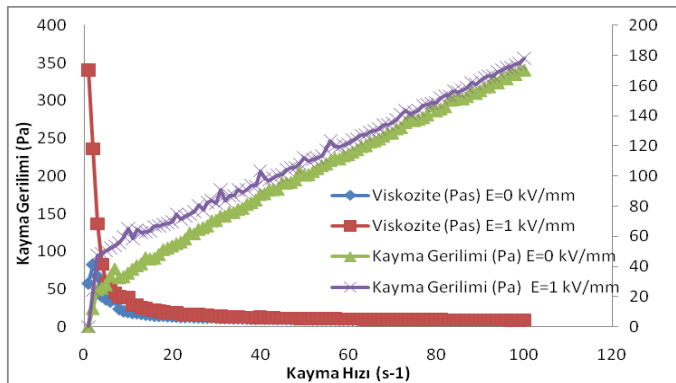
PIN homopolimeri için; kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi.



SPIN homopolimeri için; kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi.

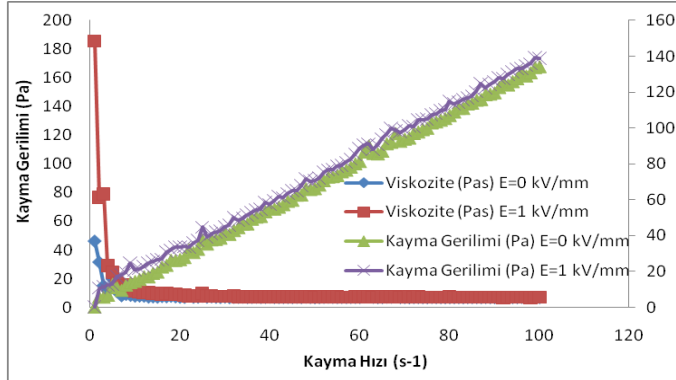


TiO₂ için; kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi.

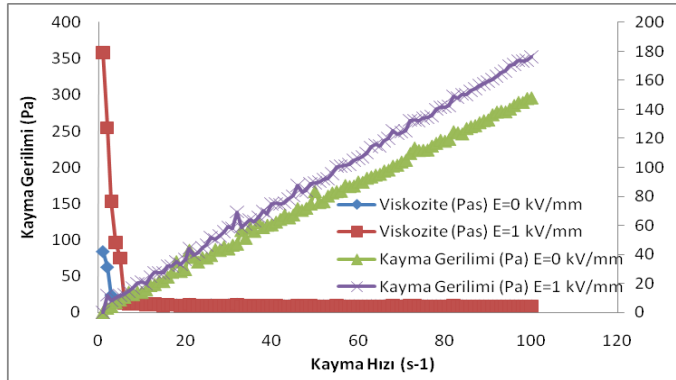


EK-9 (Devam) Numunelerde kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi.

K1 nanakompoziti için; kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi.

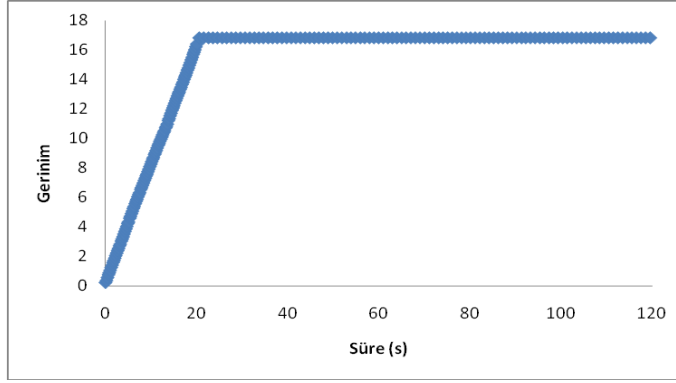


SK1 nanakompoziti için; kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi.

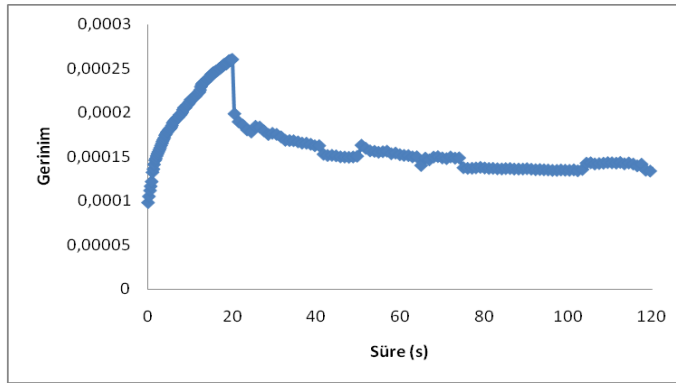


EK-10 Numunelerde gerininin zaman ile değişimi

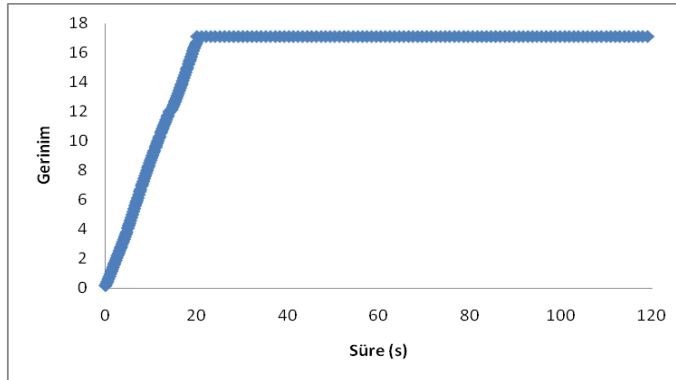
a) PIN homopolimeri için; gerininin zaman ile değişimi, $E = 0$ kV/mm $\tau = 20$ Pa



b) PIN homopolimeri için; gerininin zaman ile değişimi, $E = 1$ kV/mm $\tau = 20$ Pa

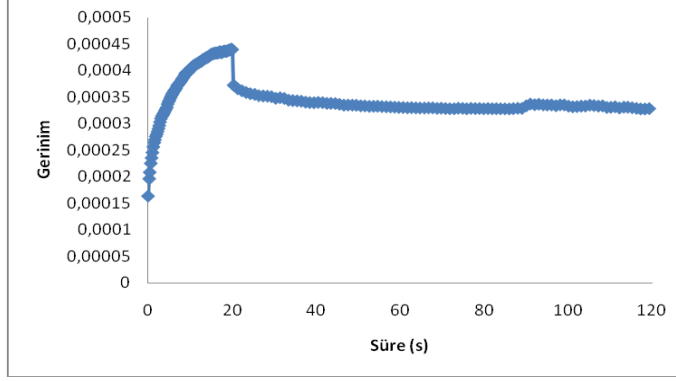


c) SPIN homopolimeri için; gerininin zaman ile değişimi, $E = 0$ kV/mm $\tau = 20$ Pa

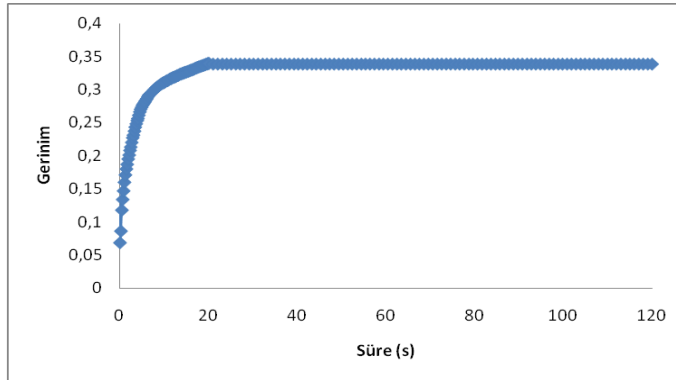


EK-10 (Devam) Numunelerde gerininin zaman ile değişimi

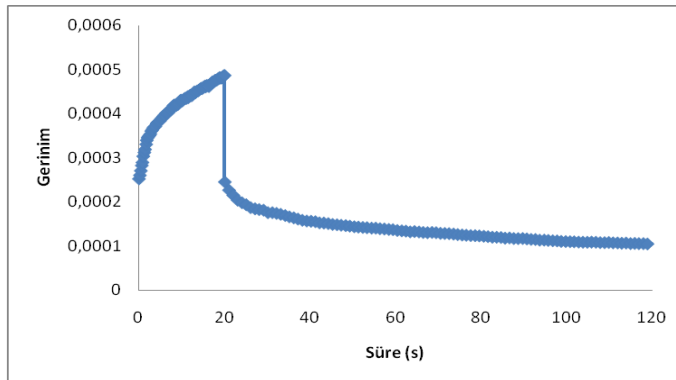
d) SPIN homopolimeri için; gerininin zaman ile değişimi, $E = 1 \text{ kV/mm}$ $\tau = 20 \text{ Pa}$



e) TiO_2 için; gerininin zaman ile değişimi, $E = 0 \text{ kV/mm}$ $\tau = 20 \text{ Pa}$

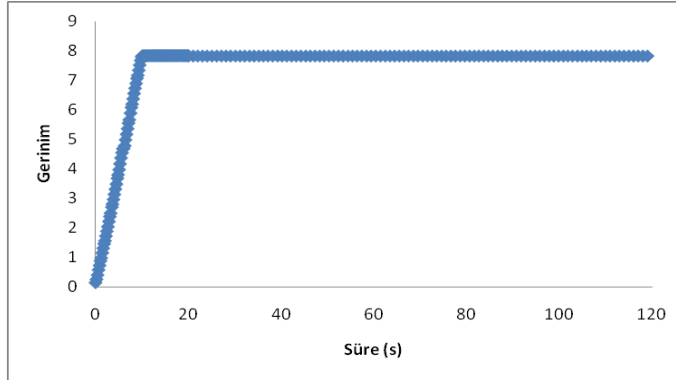


f) TiO_2 için; gerininin zaman ile değişimi, $E = 1 \text{ kV/mm}$ $\tau = 20 \text{ Pa}$

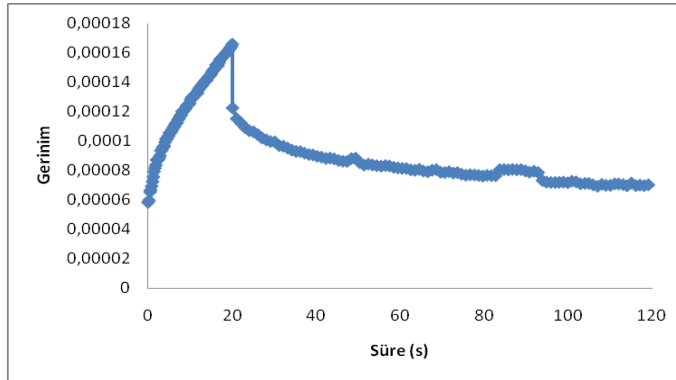


EK-10 (Devam) Numunelerde gerinimin zaman ile değişimi

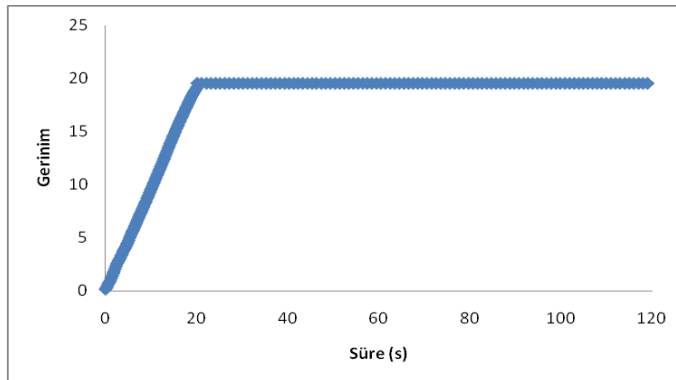
g) K1 nanokompoziti için; gerinimin zaman ile değişimi, $E = 0$ kV/mm $\tau = 20$ Pa



h) K1 nanokompoziti için; gerinimin zaman ile değişimi, $E = 1$ kV/mm $\tau = 20$ Pa

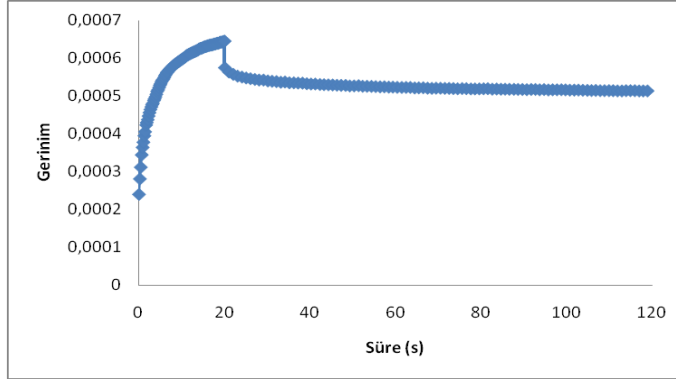


i) SK1 nanokompoziti için; gerinimin zaman ile değişimi, $E = 0$ kV/mm $\tau = 20$ Pa



EK-10 (Devam) Numunelerde gerininin zaman ile değişimi

j) SK1 nanokompoziti için; gerininin zaman ile değişimi, $E = 1 \text{ kV/mm}$ $\tau = 20 \text{ Pa}$



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Şahan, Bekir
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 07.05.1986 Çekerek
Medeni hali : Bekar
e-mail : bekirsahan@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	06/2008
Lise	Ankara Gazi Lisesi	06/2003

Yabancı Dil

İngilizce