

**POLİİNDEN/KOLEMANİT KOMPOZİTİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

BERRAK ÇETİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2011
ANKARA**

Berrak ÇETİN tarafından hazırlanan POLİİNDEN/KOLEMANİT KOMPOZİTİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak
uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

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

Prof.Dr. Ülkü YILMAZER

Kimya Müh. Anabilim Dalı, ODTÜ

.....

Prof. Dr. H.İbrahim ÜNAL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Bekir SARI

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Tarih 06/ 06/ 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 bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Berrak ÇETİN

**POLİİNDEN/KOLEMANİT KOMPOZİTİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Berrak ÇETİN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2011**

ÖZET

Bu çalışmada poliinden (PIn) ile kolemanit kompozitin hazırlanması, tam karakterizasyonu, elektoreolojik (ER) ve titreşim sönümlenme özelliklerinin araştırılması gerçekleştirildi. Bu amaçla kütlece %5 kolemanit içeren PIn/kolemanit kompoziti yerinde (in-situ) kimyasal polimerleşme yöntemi ile FeCl_3 yükseltgen tuzu kullanılarak sentezlendi. PIn, kolemanit ve PIn/kolemanit kompozit malzemelerin karakterizasyon çalışmaları FTIR, element analizi, iletkenlik, dielektrik ölçümleri, manyetik duyarlılık, yoğunluk, tanecik büyüklüğü ölçümleri, TGA/DSC, XRD, SEM yöntemleri ile karakterize edildi. Örneklerin, sulu ortamda, çeşitli elektrolitler ve yüzey aktif maddeler varlığında ve silikon yağı (SO) içinde zeta(ζ)-potansiyelleri ölçüldü. Numunelerden SO içinde bir hacim kesri serisinde ($\phi = 5-25\%$) hazırlanan süspansiyonların çökelmeme kararlılıkları oranı belirlendi. Ayrıca ER çalışmalarında kullanılmak üzere, %5 Triton-X yüzey aktif maddesini içeren $\phi = \%25$ hacim kesrine sahip kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO süspansiyonları hazırlandı ve tüm süspansiyonlarda numunelerin dış elektrik alan kuvveti altındaki ER özellikleri araştırıldı. Süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine tanecik hacim kesri, elektrik alan kuvveti, kayma hızı, frekans, sıcaklık ve promotor (gliserin) etkileri araştırıldı. Kolemanit/SO sisteminin aksine,

PIn/kolemanit/SO sisteminin negatif ER etki gösterdiği sonucuna varıldı. Ortamında yüzey aktif madde bulunan Triton-X/kolemanit/SO (T-Kolemanit) ve Triton-X/PIn/kolemanit/SO (T-PIn/kolemanit) süspansiyonların ikisinde de pozitif ER etki gözlemlendi. Triton-X ve promoter olarak gliserin içeren süspansiyonların daha yüksek ER aktivite gösterdikleri belirlendi. Böylece ortama ilave edilen yüzey aktif madde ve promoterin ER aktiviteyi güçlendirdiği, bu nedenle ıslak ER aktif akıllı malzemeler olarak sınıflandırılabilceği sonucuna varıldı. Ardından tüm süspansiyonlara sürünme-geri kazanım testleri uygulandı ve tersinir viskoelastik deformasyon gösterdikleri tespit edildi. Son olarak kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO süspansiyon sisteminin titreşim sönümleme kapasitesi otomobil amortisörü kullanılarak araştırıldı ve PIn/kolemanit /SO süspansiyon sistemi için $E = 1$ kV/mm altında titreşim sönümleme kapasitesinde %27'lik artış oranı başarıldı.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : Poliinden, kolemanit, kompozitler, elektoreolojik akışkanlar, zeta potansiyeli, yüzey aktif madde, sürünme-geri kazanım, titreşim sönümleme
Sayfa Adedi : 122
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYINDENE/COLEMANITE COMPOSITE

(M.Sc. Thesis)

Berrak CETIN

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

June, 2011

ABSTRACT

The aim of this study was to prepare a suitable composite from polyindene (PIn) and colemanite, subject to full characterization and then to investigate their electrorheological (ER) and vibration damping characteristics. For this purpose, PIn/colemanite composite, having 5 wt% colemanite, was synthesized in-situ by chemical oxidative polymerization using FeCl_3 as an oxidizing agent. Colemanite, PIn and PIn/colemanite samples were characterized by FTIR spectroscopy, elemental analysis, conductivity, dielectric measurements, magnetic susceptibility, density, particle size measurements, TGA/DSC, XRD, SEM methods and zeta (ζ)-potential measurements. A volume fraction series of sample dispersions ($\phi = 5\text{-}25\%$) in silicone oil (SO) were prepared and antisedimentation ratios were determined. Triton-X containing (5 wt%) suspensions of colemanite and PIn/colemanite composite were prepared in SO with $\phi = 25\%$. An ER activity was observed from the samples. Some parameters effecting the ER properties of all the dispersions such as volume fraction, electric field strength, shear rate, frequency, temperature and promoter (glycerol) were investigated. While colemanite/SO, Triton-X/colemanite/SO (T-colemanite) and Triton-X/PIn/colemanite/SO (T-PIn/colemanite) systems showed positive ER effect; PIn/colemanite/SO system showed negative ER effect. Surfactant and promoter containing T-colemanite and T-PIn/colemanite composite suspensions showed higher ER activity than non-surfactant

colemanite and PIn/colemanite composite suspensions. Creep-recovery tests were applied to the suspensions to investigate their viscoelastic behaviors and recoverable viscoelastic deformations observed. All the samples showed viscoelastic behavior except PIn/colemanite/SO suspension as expected. Finally, 27% vibration damping capacity was achieved for PIn/colemanite/SO suspensions system under $E = 1$ kV condition, using an automobile shock absorber.

Science Code	: 201.1.117
Key Words	: Polyindene, colemanite, composites, electrorheological fluids, zeta potential, creep tests
Page Numbers	: 122
Adviser	: Prof. Dr. Halil Ibrahim UNAL

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, çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sayın Hocam Prof. Dr. Bekir SARI'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım, reolojik ölçümlerde yardımcı olan Özlem EROL'a, zeta potansiyel ölçümleri için Ömer Yunus GÜMÜŞ'e, dielektrik ölçümleri için Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL'a, amortisör titreşim sönümleme ölçümleri için Hacettepe Üniversitesi Otomotiv Müh. Böl. Uzm. Turgay ERGİN'e ve gerekli analizler için yardımlarından dolayı kimya bölümü uzmanlarına ve kimya bölümüne teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca manevi desteğini benden esirgemeyen arkadaşlarım Kübra KOYUNCU, Aslı BEYLER, Serpil EŞSİZ'e ve aynı laboratuvarı paylaştığımız tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana büyük moral ve destek veren, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan aileme en derin saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İletken Polimerler.....	3
2.1.1. Poliinden	4
2.2. Bor ve Bor Türevleri	5
2.2.1. Kolemanit.....	5
2.4. Elektrokinetik Özellikler	7
2.5. Elektroeoloji	10
2.5.1. Negatif ER etki.....	10
2.5.2. ERA’larda yapı oluşumu	13
2.5.3. Elektroeolojik akışkanların reolojisi	15
2.5.4. ER aktivite üzerine etki eden önemli parametreler	17
2.5.5. ER akışkanların endüstriyel kullanım alanları	17
2.6. Sürünme-Geri Kazanım Testleri.....	17
3. DENEYSEL KISIM.....	20
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler	20

Sayfa

3.2.1. Vakum etüvü	20
3.2.2. Öğütücü.....	21
3.2.3. Dijital kumpas	21
3.2.4. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)	21
3.2.5. Tanecik boyutu ölçümleri	21
3.2.6. Element analizi	21
3.2.7. Yoğunluk ölçümleri.....	22
3.2.8. Dört nokta iletkenlik ölçer	22
3.2.9. Dielektrik sabiti	22
3.2.10. Gouy terazisi	22
3.2.11. Isıl analiz (TGA/DSC)	23
3.2.12. X-ışını kırınımı (XRD)	23
3.2.13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	23
3.2.14. Süspansiyon hazırlanması	24
3.2.15. Çökelmeme kararlılığı oranlarının belirlenmesi	24
3.2.16. Elektrokinetik ölçümler	25
3.3. Elektroeolojik Ölçümler.....	26
3.3.1. Süspansiyonların eşik enerjilerinin belirlenmesi	26
3.3.2. Elektroeometre ile yapılan ölçümler	26
3.4. Otomobil Amortisöründe Yapılan Titreşim Sönümlleme Çalışmaları	27
3.5. Poliinden (PIn) Sentezi.....	28
3.6. Poliinden/Kolemanit Kompozitin Sentezi.....	29
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	30

Sayfa

4.1. FTIR Analizi.....	30
4.2. Tanecik Boyutu, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Ölçümü Sonuçları.....	32
4.3. Element Analizi Sonuçları.....	35
4.4. Isıl Analiz Sonuçları.....	36
4.5. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC).....	39
4.6. XRD Analizi Sonuçları	40
4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları.....	41
4.8. Süspansiyonların Çökelmeme Kararlılıkları Oranı.....	42
4.9. Zeta Potansiyeli Ölçümleri	47
4.10. Elektoreolojik Ölçümler.....	60
4.10.1. Süspansiyonların eşik enerjilerinin belirlenmesi.....	60
4.10.2. Elektoreometre ile yapılan elektoreolojik ölçümler.....	63
4.11. Otomobil Amortisörü Titreşim Sönümleme Deneyleri.....	97
KAYNAKLAR.....	104
EKLER.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	122

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Poliasetilenin polaron ve bipolaron yapıları	4
Şekil 2.2. Kolemanitin şematik gösterimi	5
Şekil 2.3. Lennard-Jones Potansiyel Enerji diyagramı	7
Şekil 2.4. Zeta-potansiyelinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.5. Elektroforetik etki nedeniyle elektrik alan altında faz ayrımı (a) her iki yükünde bulunduğu ortam (b) tek yükün bulunduğu ortam	12
Şekil 2.6. Yüklü ve polarize olmuş taneciğin quince dönmesi ve taneciğin etrafında yük dağılımı	12
Şekil 2.7. (a) E yokluğunda (b) E varlığında ECT'nin şematik gösterimi	13
Şekil 2.8. Tanecikler arası su/yüzey aktif madde köprüsü oluşmasının şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.9. Viskozite olayı	16
Şekil 2.10. Lineer viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerilimin zamanla değişimi.....	18
Şekil 2.11. Lineer olmayan viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerilimin zamanla değişimi	19
Şekil 3.1. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökeltmenin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.2. PIn'in polimerleşme mekanizması.....	29
Şekil 4.1. Numunelerin FTIR spektrumları (a) Kolemanit (b) PIn/kolemanit kompozit (c)PIn.....	31
Şekil 4.2. Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozite ait TGA eğrileri	37
Şekil 4.3. Kolemanitin ısıl bozulma reaksiyonu.....	38
Şekil 4.4. Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozite ait DSC eğrileri	39
Şekil 4.5.(a) Kolemanit, (b) PIn ve(c) PIn/kolemanit kompozit numunelerine ait XRD şekilleri.	41

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. (a) Kolemanit (24000X), (b) PIn (3000X) [29] ve (c) PIn/kolemanit kompozite (24000X) ait SEM görüntüleri.	42
Şekil 4.7. Kolloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi	44
Şekil 4.8. Kolloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi	46
Şekil 4.9. Kolloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi	46
Şekil 4.10. pH üzerine zamanın etkisi	47
Şekil 4.11. ζ -potansiyeline pH etkisi	48
Şekil 4.12. Katyonik elektrolitlerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi	52
Şekil 4.13. Anyonik elektrolitlerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi	52
Şekil 4.14. Katyonik elektrolitlerin ζ -potansiyeline etkisi	54
Şekil 4.15. Anyonik elektrolitlerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi	54
Şekil 4.16. Çeşitli yüzey aktif maddelerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi	55
Şekil 4.17. (a) düşük miktarda yüzey aktif madde varlığında, (b) IEP’de, (c) daha fazla yüzey aktif madde varlığında (yüzey aktif madde tek tabaka oluşturduğunda) (d) yüzey aktif madde varlığında ζ -potansiyeli sabitlendiğinde	56
Şekil 4.18. Çeşitli yüzey aktif maddelerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi	57
Şekil 4.19. Sıcaklığın ζ -potansiyeli üzerine etkisi	58
Şekil 4.20. Numunlerin silikon yağı ortamında ζ -potansiyeli değerleri	59
Şekil 4.21. Paralel plaka levha elektrotlar arasında ER akışkanının durumu	60
Şekil 4.22. Süspansiyonlarının elektrik alan kuvveti ile akış sürelerinin değişimi	61
Şekil 4.23. (a) Kolemanit/SO (b) PIn/SO (c) PIn/kolemanit/SO sistemlerinde akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.	62
Şekil 4.24. ER verimi üzerine hacim kesrinin etkisi	64
Şekil 4.25. Viskozitenin elektrik alan kuvveti ile değişimi	66

Şekil	Sayfa
Şekil 4.26. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi.....	67
Şekil 4.27. Kolemanit/SO süspansiyon sisteminde taneciklerin elektrotlara göçü	68
Şekil 4.28. PIn/kolemanit kompozit taneciklerinde Quinck dönmesinin şematik gösterimi.....	68
Şekil 4. 29. (a) Boraksın, (b) kolemanitin molekül yapıları.....	69
Şekil 4.30. (a) Triton-X yapısı, (b) T-kolemanit/SO ve (c) T-PIn/kolemanit/SO sistemleri için tanecikler arası yüzey aktif madde köprüsü oluşumunun şematik gösterimi.....	71
Şekil 4.31. Akma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	71
Şekil 4.32. Akma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	73
Şekil 4.33. Yüzey aktif madde varlığında viskozite üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi.....	74
Şekil 4.34. (a) Kolemanit/SO $E=0\text{kV/mm}$, (b) Kolemanit/SO $E= 3,5\text{ kv/mm}$, (c) T-Kolemanit/SO $E=3,5\text{kV/mm}$	75
Şekil 4.35. Kayma gerilimi üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi	76
Şekil 4.36. Viskoz kuvvetler üzerine E etkisi $\varphi = \%25$, $\dot{\gamma} = 1\text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	78
Şekil 4.37. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi	79
Şekil 4.38. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi.	79
Şekil 4.39. Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi	81
Şekil 4.40. Numunelerde elastik modülün frekans ile değişimi.....	82
Şekil 4.41. Sıcaklığın kayma gerilimi üzerine etkisi	83
Şekil 4.42. Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi.....	85
Şekil 4.43. Gliserin varlığında ve yokluğunda numunelerin viskozitelerinin E ile değişimi.....	86
Şekil 4.44. Gliserin varlığında ve yokluğunda numunelerin viskozitelerinin E ile değişimi.....	88

Şekil	Sayfa
Şekil 4.45. Gerinimin zaman ile değişimi.	90
Şekil 4.46. Gerinimin zaman ile değişimi,	91
Şekil 4.47. Gerinimin zaman ile değişimi.	92
Şekil 4.48. Gerinimin zaman ile değişimi	93
Şekil 4.49. Amortisor piston hızının sönümlleme kuvveti üzerine etkisi	98
Şekil 4.50. (a) elektrik alanın sönümlleme kuvvetine etkisi (b) malzemelerin sönümllemelerindeki yüzde artış (c) malzemelerin elektrik alan altında amortisörün çeşitli konumlarında sönümlleme kuvveti	99
Şekil 4.51. Yer değiştirmenin sönümlleme kuvveti üzerine etkisi.	101

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Numunelerin FTIR spektrumlarından elde edilen başlıca pikler ve kaymalar	32
Çizelge 4.2. Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozite ait bazı fiziksel özellikler	33
Çizelge 4.3. Kolemanitin kimyasal bileşimi	35
Çizelge 4.4. PIn'in element analizi sonuçları	36
Çizelge 4.5. PIn/Kolemanit kompozitin element analizi sonuçları	36
Çizelge 4.6. Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozite ait termogravimetrik analiz sonuçları.....	38
Çizelge 4.7. Numunelerin yoğunluk, tanecik boyutu ve ÇKO değerleri	44
Çizelge 4.8. Kolemanit ve PIn/kolemanit kompozit numunelerinin çeşitli pH değerlerinde ζ -potansiyelleri	49
Çizelge 4.9. Kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO için F_{ER} değerleri ($\varphi = \%25$).....	64
Çizelge 4.10. Örneklerin $1/T - \tau$ grafiğinden hesaplanan T_k ve τ_k değerleri.....	84
Çizelge 4.11. Numunelerin $T - G'$ grafiğinden elde edilen kritik sıcaklık ve kritik elastik modül değerleri	86

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
ms	Milisaniye
γ	Gerinim
ζ	Zeta potansiyeli
ϵ^0	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_{ηE}	İndüklenmiş viskoz kuvvet
ϵ_2	Taneciklerin dielektrik sabiti
ρ	Tanecikler arası mesafe
c	Derişim
λ	Işın dalga boyu
Pa s	Paskal saniye

Kısaltmalar**Açıklama****CNT**

Karbonnanotüp

ÇKO

Çökelme kararlılığı oranı

E

Elektrik alan kuvveti

FTIR

Fourier transform infrared spektrometresi

ER

Elektroreoloji

ERA

Elektroreolojik akışkanlar

IEP

İzoelektronik nokta

MMK

Metal matriks kompozit

PMK

Polimer matriks kompozit

PAn

Polianilin

PEEK

Poli(eter-eter-keton)

PET

Poli(etilen teraftalat)

PIN

Poliindol

PP

Polipropilen

PPP

Poli(para-fenilen)

PPy

Polipirol

PIn

Poliinden

PVA

Poli(vinil alkol)

PT

Politiyofen

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

SMK

Seramik matriks kompozit

SO

Silikon Yağı

T

Sıcaklık (°C)

TEM

Geçirmeli elektron mikroskobu

TGA

Termogravimetrik analiz

X-RD

X-ışınları difraktometresi

1.GİRİŞ

Son yıllarda polimer konusundaki çalışmalar, polimerik malzemelerin mekanik ve ısı özelliklerinin iyileştirilmesi ve endüstride kullanım kolaylığı sağlanabilmesi yönündedir. Bu sebeple polimerik malzemelerin çeşitli kopolimerleri, blendleri ve kompozitleri sentezlenmektedir [1, 2, 3].

İletken polimerler, dopant ilave edilmiş yüksek π -konjuge bağına sahip polimerlerdir [4]. İletken polimer sentezinde kullanılan en yaygın monomerler: anilin, tiyofen, indol, inden vb. olarak sıralanabilir.

İletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların amacı; elektriksel iletkenliği metallerinkine yakın, üstün mekanik ve ısı özelliklere sahip, hafif, ucuz, kolay şekillenebilen malzemeler oluşturmaktır. Bu yaklaşımla sentezlenen iletken polimerler teknolojiye birçok uygulama alanı bulmuştur ve iletken polimerler gün geçtikçe kendilerine yeni kullanım alanları bulmaktadırlar. Bu kullanım alanları: sıcaklık, basınç ve gaz sensörleri [5] ilaç salım sistemleri [6], kapasitörler, ışık yayan diyotlar [7] ve biyosensörler [8] olarak sıralanabilir.

Kompozit malzemeler, istenen amaç için tek başlarına uygun olmayan farklı iki veya daha fazla malzemeyi, istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirerek elde edilen malzemelerdir. Bu yeni malzeme türünün özelliği, kendini oluşturan maddelerin özelliklerinden çok daha üstündür. Bu tür kompozit malzemeler kullanım alanlarını yaygınlaştırmak amacıyla elektroeolojik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır [9, 10].

Elektroeoloji, uygulanan dış elektrik alanı (E) altındaki akışkanların akma ve deformasyon özelliklerinin incelendiği bir bilim dalıdır. Bu amaçla kullanılan malzemelere elektroeolojik akışkanlar (ERA) denmektedir. ERA'ya ait süspansiyonlar polarlanabilir taneciklerin iletken olmayan bir ortamda dağıtılmasıyla elde edilir. Bu etki ilk olarak Winslow tarafından gözlenmiş ve ERA günümüzde birçok mühendislik uygulamasında kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemelerin E

altında reolojik karakterleri kontrol edilebildiği için akıllı malzeme sınıfına girmektedir [11].

Bu çalışmada, PIn ve kolemanit bir araya getirilerek ER aktif yeni bir kompozit malzeme sentezi amaçlandı. Bu amaçla önce FeCl_3 yükseltgen tuzu kullanılarak kimyasal yöntemle PIn sentezlendi. Ardından uygun tanecik büyüklüğüne getirilmiş kolemanit ve inden monomerinden yerinde polimerleşme yöntemi ile %5,15 kolemanit içeren PIn/kolemanit kompoziti hazırlandı. Hazırlanan kolemanit ve PIn/kolemanit kompozit numuneleri çeşitli yöntemlerle karakterize edildi. Numunelerin su ve silikon yağı (SO) ortamında elektrokinetik özellikleri araştırıldı. Bu numunelerden SO içinde hazırlanan süspansiyonların çökelmeme kararlılığı oranları belirlendi ve %5 Triton X-100 içeren kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO süspansiyonları hazırlandı. Bütün süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine dağılan fazın hacim kesri, yüzey aktif madde varlığı, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklığın etkileri araştırıldı. Ardından, süspansiyonlara sürünme-geri kazanım testleri uygulanarak zaman içinde gösterdikleri deformasyonlar incelendi. Son olarak kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO süspansiyon sistemlerinin otomobil amortisörleri üzerinde titreşim sönümleme kapasiteleri belirlendi.

Bundan sonra, tezin tamamında, poliinden, PIn; Triton X-100 içeren kolemanit ve PIn/kolemanit sistemleri ise sırasıyla T-kolemanit ve T-PIn/kolemanit olarak gösterilecektir.

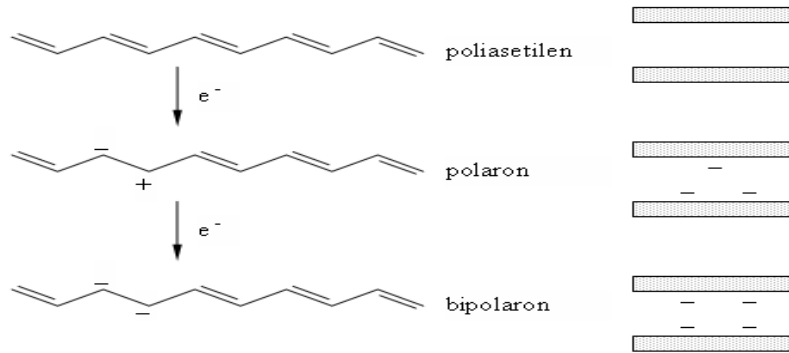
2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

İletken polimerler, yüksek oranda π -konjuge bağına sahip olan “*sentetik metallar*” olarak da bilinen polimer zincirleridir. İletken polimerler dopant miktarına bağlı olarak yarı iletken ya da iletken olabilirler [4]. İletken polimerlerde yalnızca π -konjugasyonun bulunması yeterli değildir. Aynı zamanda ortamda dopant iyonun (yükseltgen ya da indirgen madde) da bulunması gerekir [12]. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^2 \text{ Sm}^{-1}$ aralığında değişmektedir [13].

Polikonjuge yapıdaki iletken polimerler saf haldeyken yalıtkan özellik gösterirler. Yükseltgen ya da indirgen bir madde ile muamele edildiklerinde iletken polimer tuzları oluşur ve iletkenlik özelliği kazanırlar. Eklenen bu maddeye *dopant* adı verilir. Katyonik dopantlar çok fazla araştırılmamış olmasına karşın, anyonik dopantlar çokça araştırılmış bir konudur. Anyonik dopantlar polimer matriksinde polaron ve bipolaron gibi yapılar oluştururlar [14].

Doplama işleminde polimere verilen elektron, iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir. Bu şekilde oluşan yeni enerji seviyesi, yükün taşınmasını kolaylaştırır. Polimere doplama yoluyla verilen elektron, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi *polaron* olarak adlandırılan bir radikal anyon oluşmasını sağlar. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde, π -bağının iki elektronu ile birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarona verilmesiyle *bipolaron* olarak adlandırılan dianyon oluşur. Her iki yapıda da band aralığına yerleşmiş olan elektronlar kolaylıkla iletkenlik bandına geçerek elektriksel iletkenliği sağlar. Polaron ve bipolaronların polimer zinciri boyunca hareketleri de iletkenliğe yardımcı olur.



Şekil 2.1. Poliasetilenin polaron ve bipolaron yapıları

İletken polimerlerle ilgili yapılan çalışmalar iletken polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, işlenebilme kolaylıklarının ve iletkenliklerinin arttırılabilmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi konularında yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar ışığında iletken polimerler pek çok alanda kullanılmaktadır [15].

2.1.1. Poliinden

İnden petrokimyasal endüstrinin bir yan ürünüdür; kömürün kuru distilasyonu ile elde edilir ve çok değerli özelliklerdeki polimerik maddelerin hazırlanması için ucuz bir hammadde kaynağıdır. Poliindenin (PIn) halkalı yapısından dolayı fenil halkaları ana zincir boyunca yatay olarak dizilmiştir; bu nedenle PIn'in tekrarlanan birimi yaklaşık olarak bir düzlemsel yapı oluşturur. Bu eşsiz yapı PIn'e yüksek bir camı geçiş sıcaklığı sağlar. Bu nedenle çok uzun zamandır iyi bilinen bir polimer olan PIn son yıllarda daha fazla ilgi odağı olmuştur [16].

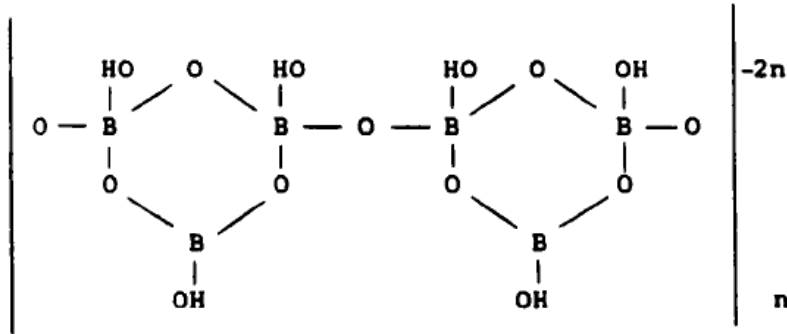
İndenin hem kimyasal yöntemlerle hem de elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilebildiği literatürde rapor edilmiştir. Kimyasal yöntemle PIn çok çeşitli katalizörler kullanılarak sentezlenmiş ve çeşitli parametrelerin (sıcaklık, çözücü vb.) indenin polimerleşmesine etkisi incelenmiştir [17, 18]. Elektrokimyasal olarak düşük verimle sentezlenebilen PIn sentezinde farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak verim arttırılmıştır [19]. Ayrıca PIn'in elektrokimyasal yolla sentezlenmiş kompozitleri de literatürde yer almaktadır [20, 21].

2.2. Bor ve Bor Türevleri

Asla elementel halde bulunmayan bor, oksijen ve diğer elementlerle yaptığı bileşik formunda dünyanın hidrosfer ve litosfer tabakalarında bulunur. Litosfer tabakasında kaya ve tuzlar halinde kayanın yapısına bağlı olarak 1 mg/kg dan 500 mg/kg'a kadar farklı oranlarda bulunabilir [22]. Türkiye en geniş bor rezervine sahip olmakla birlikte bu rezervden çıkarılan en önemli mineraller: tinkal-konit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanittir ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [23]. Bor mineralleri, borosililat cam ve deterjan üretiminde, yanma geciktirici olarak liflerde ve zirai amaçlarla tarımda kullanılmaktadır [24].

2.2.1. Kolemanit

Kolemanit; silika, kalsiyum, bor, magnezyum, demir ve potasyum oksitleri içeren birincil bir bor türevidir. $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip kolemanit, üçgen geometrideki $\text{BO}_2(\text{OH})$ ve tetrahedral yapıdaki $\text{BO}_3(\text{OH})$ 'ün kalsiyum ve su molekülleriyle kenetlenerek oluşturduğu bir yapı olup, zayıf hidrojen bağlarıyla su moleküllerini yapısında tutar [25].



Şekil 2.2. Kolemanitin şematik gösterimi [26]

Kolemanit, yataklarının çoğunda, içinde boşluk bulunan ve kil içine gömülmüş yumru ve patateslerden ibaret bantlar halinde bulunur. Kolemanit, tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, metalurjik cüruf yapıcı, nükleer atık depolama, alev geciktirici gibi kullanım alanlarına sahiptir [27].

2.3.1. İletken polimer kompozitleri

İletken polimer kompozitler günümüzde birçok uygulamada metal malzemelerin yerini almaktadır. Polimerler genelde yalıtkan bir malzeme oldukları için tercih edilmelerinden dolayı bu değişim oldukça önemli sayılmaktadır. İletken polimer kompozitlerin metal malzemeye kıyasla avantajları; düşük yoğunluk, daha fazla kimyasal direnç, daha kolay işlenebilirlik vb. dir. Bununla birlikte polimerlerin düşük sürünme dayanımı, aşınma, ısıl olarak kararlı bir malzeme olmamaları ve sınırlı sayıda işleme tekniği bulunması gibi dezavantajları vardır.

İletken polimerlerden PIn'in sentezi ile ilgili çalışmalar literatürde yer almaktadır [17, 18]. Ancak sentezlenen PIn kompoziti sayısı diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında oldukça azdır. Literatürde yer alan PIn kompozit malzemelerin sentezi Bozkurt ve arkadaşları tarafından yürütülmüştür [20, 21]. Bu kompozit çalışmalarına ek olarak grubumuz tarafından 2009 yılında PIn/CaCO₃ kompoziti [28] ve 2010 yılında PIn/MMT nanakompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektroeolojik özellikleri rapor edilmiştir [29].

Literatürde, bildiğimiz kadarıyla şu ana kadar kolemanit içeren iletken polimer kompozit sentezi yer almamaktadır. Buna karşın grubumuz tarafından başka bir bor minerali olan boraks ile politiyofen/boraks kompoziti sentezlenmiş, karakterize edilmiş, elektrokinetik ve elektroeolojik özellikleri incelenmiş, sentezlenen örneklerin otomobil amortisörlerinde titreşim sönümleme kapasiteleri araştırılmış ve sonuçlar rapor edilmiştir [30, 31].

Yukarıdaki literatür bilgilerinin ışığında PIn/kolemanit kompozit sentezi, karakterizasyonu, elektrokinetik, elektroeolojik, sürünme-geri kazanım ve titreşim sönümleme gibi özellikleri rapor edilmemiştir. Bu çalışma bu literatür boşluğunu doldurmak amacıyla yürütülmüştür.

2.4. Elektrokinetik Özellikler

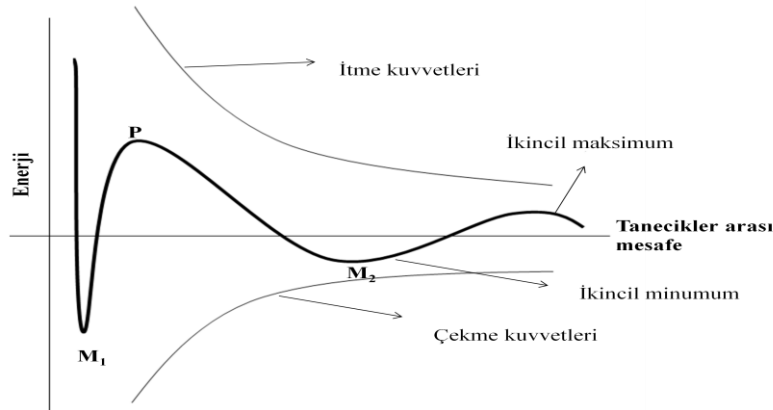
Elektrokinetik özellikler kolloidal bir dispersiyonda zeta(ζ)-potansiyeli değerinin, tanecik büyüklüğü, dağıtıcı ortam, sıcaklık, pH, polielektrolit türü ve miktarı, yüzey aktif madde türü ve miktarı ile değişimini kapsar.

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

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

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

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



Şekil 2.3. Lennard-Jones Potansiyel Enerji diyagramı

Tanecikler maruz kaldıkları Brown hareketlerinden dolayı birbirlerine yaklaştıklarında aralarında van der Waals türü çekme ve elektriksel çift tabakadan dolayı da itme kuvvetleri oluşur. Bu teoriye göre itme ve çekmelerden kaynaklanan enerji bariyeri taneciklerin birbirlerine yaklaşıp birleşmelerini engeller (Şekil 2.3'deki P noktası). Ancak tanecikler bu enerji bariyerinden daha büyük bir enerji ile çarpıştıklarında çekme kuvvetleri taneciklerin tersinmez bir şekilde birleşmelerini sağlar (Şekil 2.3'deki M₁ noktası). Bu nedenle eğer tanecikler yeteri kadar yüksek itme kuvvetlerine sahip olurlarsa dispersiyon çökeltmeden kalır ve kolloidal sistem kararlı olur (Şekil 2.3 ikincil maksimum öncesi).

$$V_{\text{ç}} = -A/(12\pi D^2) \quad (2.2)$$

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

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

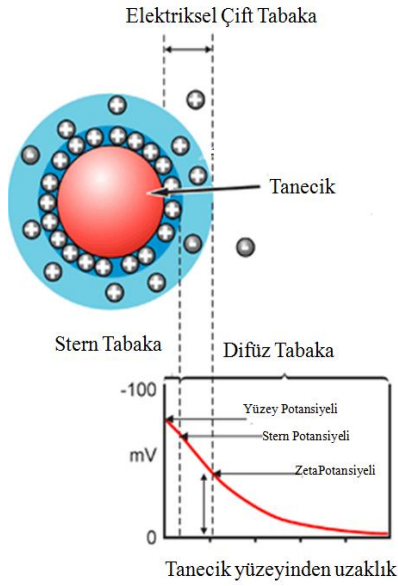
Eşitlik 2.3 tanecikler arası itme potansiyelini belirtmektedir. Burada a tanecik yarıçapı, κ iyonik bileşimin bir fonksiyonu olarak elektriksel çift tabaka kalınlığı, ζ ise zeta-potansiyelidir.

Dispersiyonun kararlı olması için itme kuvvetinin büyük olması gerekir. Bunun için de ζ -potansiyeli değerinin büyük olması gerekmektedir.

Taneciğin etrafında bulunan yüzeyler arası bölgedeki iyon dağılımı, tanecik yüzeyindeki net yükün büyümesinden etkilenecektir. Tanecik net yükü arttığında tanecik yüzeyine yakın bölgede tanecik ile zıt yüklü iyon derişimi de artar. Bu şekilde tanecik ile etrafındaki zıt yüklü iyonlar arasında bir etkileşim olarak bir yapı oluşur. Oluşan bu yapıya *elektriksel çift tabaka* denir.

Tanecik etrafındaki sıvı ortamda iki kısım oluşur. Bunlar; iç kısımda iyonların kuvvetli bir şekilde bağlanarak oluşturduğu *Stern Tabaka*, dış kısımda ise daha zayıf iyon etkileşimleriyle oluşan *Difüz Tabaka (Gouy Tabaka)* dır. Stern tabaka da kendi içinde iki kısımdan oluşur: İç ve dış Helmholtz tabaka.

Difüz tabakada, iyonların ve tanecığın içinde kararlı bir yapı oluşturdıkları kuramsal bir sınır vardır. Tanecik hareket ettiğinde bu sınır içindeki iyonlar da beraberinde hareket etmektedir. Bu sınırdaki potansiyel (hidrodinamik kayma yüzeyi) ζ -potansiyelidir.



Şekil 2.4. Zeta-potansiyelinin şematik gösterimi

ζ -potansiyeli değerinin büyüklüğü kolloidal sistemin kararlılığını belirlemektedir. Eğer dispersiyon içindeki taneciklerin hepsi büyük negatif ya da pozitif ζ -potansiyeli değerine sahip ise tanecikler birbirlerini iterek bir araya gelemez. Kolloidal olarak kararlı ve kararsız dispersiyonu birbirinden ayıran ζ -potansiyeli sınır değeri genellikle $-30\text{mV} \geq \zeta \geq +30 \text{ mV}$ aralığında rapor edilir [32]. Bu aralığın dışında sistemin taneciklerin bir araya gelerek çökmesini engelleyecek kadar kararlı olduğu söylenebilir.

ζ -potansiyeli pH, elektrolit çözelti ve yüzey aktif madde varlığı 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 süspansiyona asit ilave edilirse yükün nötralleşeceği bir noktaya ulaşılır. Asit ilavesine devam edildiğinde pozitif bir yükün oluştuğu gözlemlenir. Bu durumda pH'ya karşı ζ -potansiyeli eğrisi yüksek pH değerinde negatif bölgede iken, pH değeri azaltıldığında ζ -potansiyeli azalarak eğri

pozitif bölgeye geçer. Burada eğrinin $\zeta = 0$ V değerinden geçtiği pH değerine ‘*izoelektronik nokta*’ (IEP) denir ve bu tanecik özelliklerini belirlemede önemli bir parametredir. Bu noktada kolloidal kararlılık en düşük düzeyindedir.

2.5. Elektoreoloji

Maddenin akış ve deformasyonunu inceleyen bilim dalına *reoloji* denir. Elektoreoloji (ER) ise elektrik alan kuvveti (E) etkisi altında bir akışkanın, akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği bilim dalıdır. ER etki olarak bilinen bu etki, birkaç milisaniye içinde ya sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç ya da sıvının katımsı hal alması şeklinde kendisini gösterir. Bu davranışları gösteren sıvı veya dispersiyon sistemleri elektoreolojik akışkan (ERA) olarak adlandırılır. ERA’lar E ile reolojik özelliklerin (viskozite, akma verimi, kayma modülü, elastiklik modülü vb.) kontrol edilebilmesi ve elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürebilmesi nedeniyle hareketli cihazlarda kullanılabilen akıllı malzemelerdir [33].

ERA’lar yarı iletken bir malzemeden hazırlanan taneciklerin yalıtkan bir ortamda dağıtılması ile elde edilir. ERA’lar, çeşitli endüstriyel alanlarda elektrik ve mekanik ara birimler olarak kullanılabilirler. Örnek olarak otomotiv endüstrisinde debriyaj ve frenlerde, titreşim sönümleyici sistemlerde, robotların eklem yerlerinde ve askeri amaçla da kullanılabileceği literatürde rapor edilmiştir [34-36].

Üç tür ER etki mevcuttur: ERA’nın reolojik özellikleri E uygulandığında artış gösteriyorsa pozitif ER etki, azalıyorsa negatif ER etki olarak adlandırılır. Hem pozitif hem de negatif ER etki UV ışınları ile artıyorsa foto-ER etki olarak adlandırılır. Pozitif ER etki geniş potansiyel uygulama alanlarına sahipken negatif ER etki viskozite azalması gösterdiğinden daha az uygulama alanına sahiptir [33].

2.5.1. Negatif ER etki

Taneciklerin iletkenlikleri çok yüksek olduğunda, elektrik alan altında tanecikler zincir formunu alamazlar ve ER etki gözlenemez [37]. Akışkanın iletkenliği (σ_f), taneciklerin iletkenliğinden (σ_p) fazla olduğunda elektrik alan kuvvetinin artmasıyla

süspansiyon viskozitesi düşer. Bu durum ER etkinin tam tersi olan *Negatif ER etki* olarak tanımlanır [38]. Negatif ER etki tam olarak açıklanamamış ve elektroforetik etkiden kaynaklandığı önerilmiştir. Elektroforetik etki taneciklerin elektrotlara göç etmesine ve bu göç sonucunda iki farklı faz oluşumuna neden olur [33]. Bu faz ayrımı nedeniyle negatif ER etki gözlenir.

Eğer $\sigma_p > \sigma_f$ ve taneciğin dielektrik sabiti akışkanın dielektrik sabitinden büyük ise ($\epsilon_p > \epsilon_f$) ER etki daima pozitifdir. Eğer durum $\sigma_p < \sigma_f$ ve $\epsilon_p < \epsilon_f$ ise ER etkinin negatif olması beklenir. Ayrıca $\sigma_p \ll \sigma_f$ ve $\epsilon_p > \epsilon_f$ koşullarında da ER etkinin negatif olması beklenen bir durumdur [39]. Literatürde magnezyum hidroksit/SO [40], ZnO nanotel/SO [41], PMMA/TF50/Ugilec-T [42] ve Teflon/SO [43] süspansiyon sistemlerinde ve kastor yağı/SO emülsiyon sisteminde [44] negatif ER etki gözlemlendiği rapor edilmiştir.

İletkenliği 10^{-14} Sm^{-1} mertebesinde olan teflon malzemesi iletkenliği 10^{-13} Sm^{-1} olan SO içinde dağıtıldığında negatif ER etki gözlenmiştir [43]. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'ın iletkenliği ise 10^{-9} Sm^{-1} mertebesinde ve $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{SO}$ süspansiyon sistemi de negatif ER göstermiştir [40]. Bu verilere dayanarak iletkenliğin negatif ER etkide kritik bir rol oynamadığı söylenebilir [45].

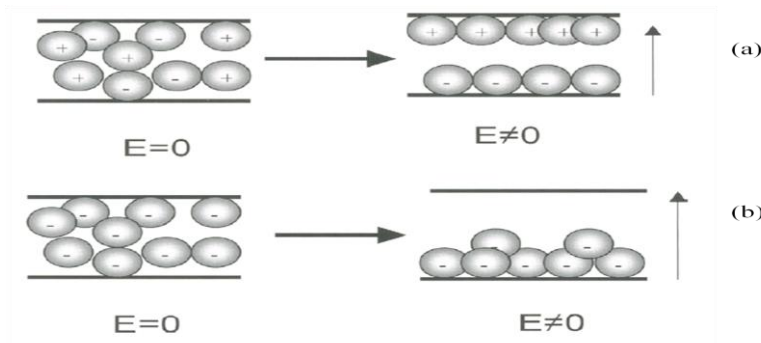
Dağılan fazdaki taneciklerin tanecik tipi de negatif ER etki için önem arz eder. Dağılan faz sıvı kristal ise yine negatif ER etki gözlenir. N-(4-metoksibenzilidene)-4-(butilanilin) taneciklerin viskozitelerinin artan E ile azaldığı rapor edilmiştir [46].

Ayrıca dispersiyon ortamı ve tanecik derişimi negatif ER etki için önemli parametrelerdir. Sıvı kristal polisiloksan 4'-(pentiloksi)-4-bifenilkarbonitril ortamında dağıtıldığında pozitif ER etki gözlenirken, N-(4-metoksibenzilidene)-4-(butilanilin) ortamında dağıtıldığında negatif ER etki gözlenmiştir [47]. Üretan-modifiye poli(propilenglikol), dimetilsiloksan (DMS) karışımının ER davranışı incelendiğinde %60'dan az DMS içeren süspansiyonda pozitif ER gözlenirken, %60'dan fazla DMS içeren süspansiyonda negatif ER gözlenmiştir [48].

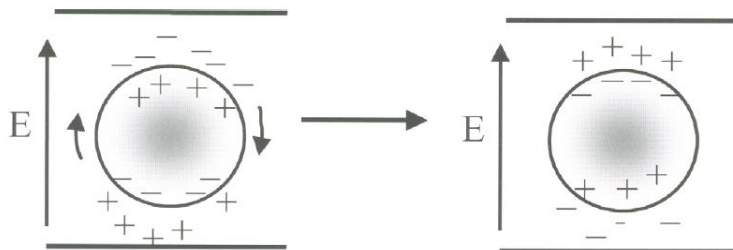
Negatif ER etki iki sebeple ortaya çıkabilir:

(i) (+) ve (-) yükler bir arada bulunduğu ya da sadece tek yükün bulunduğu durumda, tanecikler elektroforetik etki nedeniyle elektrotlara göç ederler ve faz ayrımı oluşabilir. (Şekil 2.5 (a) ve (b))

(ii) Quinck dönmesinden kaynaklanan viskozite değerinin azalması gözlenebilir. Bu durumda, E altında tanecikler polarize olur. Polarizasyonun ardından, dispersiyon ortamındaki yükler tanecik yüzeyine birikir. Taneciğin en tepesi üst elektrotla aynı yüke, en alt noktası ise alt elektrotla aynı yüke sahip olur ve bu hal kararsızdır. Tanecik etrafındaki yüklerle elektrot yükleri arasında oluşan itici güçlerin etkisiyle dönme kuvveti ortaya çıkar ve tanecik bu kuvvet nedeniyle kendi etrafında dönmeye başlar. Bu dönme nedeniyle tanecikler arası kuvvetler zayıflar ve dönmenin etkisiyle tanecik yükleri dış elektrik alana karşıt bir elektrik alan oluşturarak negatif ER'ye neden olurlar. (Şekil 2.6) [45].



Şekil 2.5. Elektroforetik etki nedeniyle elektrik alan altında faz ayrımı (a) her iki yükünde bulunduğu ortam (b) tek yükün bulunduğu ortam [45]



Şekil 2.6. Yüklü ve polarize olmuş taneciğin quincke dönmesi ve taneciğin etrafında yük dağılımı [45]

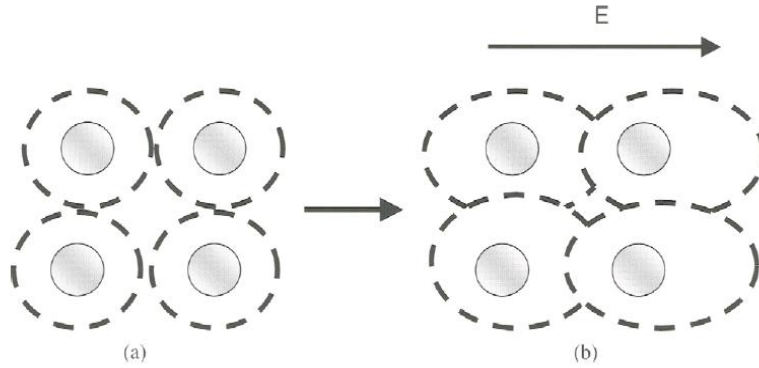
Bundan sonraki bölümlerde ER etki olarak pozitif ER kastedilmiştir.

2.5.2. ERA’larda yapı oluşumu

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

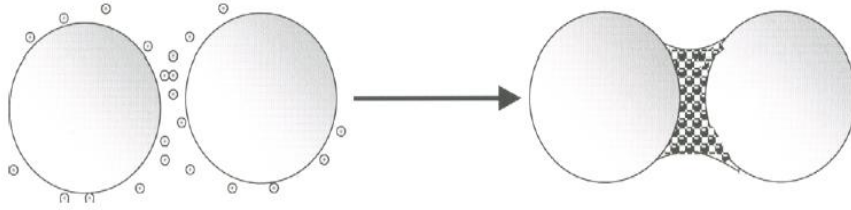
(i) *Fibrilasyon modeli*: Winslow tarafından öne sürölen bu modelde tanecikler E ile polarize olarak E doğrultusunda yönlendirler, aralarındaki etkileşim artar ve bu şekilde ER etki gözlenir.

(ii) *Elektriksel çift tabaka (ECT) modeli*: Suyun ER etki üzerine etkisini açıklamak için öne sürölmüş olan bu teoride, eğer süspansiyonda su var ise her taneciğin ECT ile çevrili olacağı belirtilmektedir. Bu teoriye göre, ECT polarize olabilir veya bozulabilir, bozulmuş ECT’ler üst üste çakışarak daha güçlü bir ER etkiye yol açabilir. Ancak bu teori susuz ortamlarda gözlenen güçlü ER etkiyi açıklayamadığı için yetersiz kalmıştır.



Şekil 2.7. (a) E yokluğunda (b) E varlığında ECT’nin şematik gösterimi

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



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

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

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

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

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

(vi) *Dielektrik kayıp modeli*: Bu modelde tanecik polarizasyon prosesi ve tanecik yönelmesi önemlidir. Pozitif ER etki ve negatif ER etki için baskın kuvvet yüzeyler arası polarizasyon olabilir. $\epsilon_s > 4\epsilon_p$ ve $\frac{d\epsilon_p}{dT} > 0$ olduğu durumda pozitif ER etkinin, $\epsilon_s > 4\epsilon_p$ ve $\frac{d\epsilon_p}{dT} < 0$ olduğu durumda negatif ER etkinin, $\epsilon_s < 4\epsilon_p$ ve $\frac{d\epsilon_p}{dT} > 0$ olduğu

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

2.5.3. Elektroeolojik akışkanların reolojisi

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

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

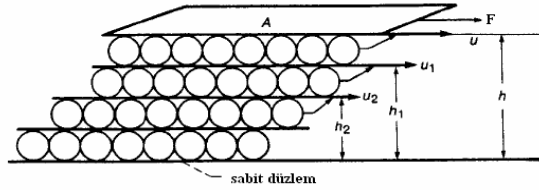
Bir malzemenin dıştan gelen bir etkiye karşı göstereceği mekanik davranış tersinir veya tersinmez deformasyonları içerir. Deformasyon ise malzemenin bilinen bir gerilim altında akması, akışkan davranış sergilemesi veya boyut değiştirmesidir. Deformasyon tersinir ve tersinmez deformasyon olmak üzere ikiye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

Bir viskoz akışkanın deformasyonu, kayma hızı ($\dot{\gamma}$) ile kayma gerilimine (τ) bağlıdır. τ ve $\dot{\gamma}$ bilinirse Eş. 2.6 yardımı ile η ve kinematik ν hesaplanabilir:

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

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

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Şekil 2.9'da viskozite olayı fiziksel olarak gösterilmektedir [49].



Şekil 2.9. Viskozite olayı

f: sürtünme kuvveti, A:Yüzey alanı, u: bağıl hız, h: tabaka kalınlığı

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.

ERA'ların reolojisinde E' 'de hesaplamalara katılmalıdır. ERA kayma direnci polarizasyon ve viskoz kuvvetlerin kombinasyonu olarak verilir ve bu da akış gerilimini verir [50]. Bir ERA'nın reolojik özellikleri, E uygulandığında, Newtonian'dan Bingham türü akışa geçiş sergiler [51]:

$$\tau = \tau_E + \eta_s \dot{\gamma} \quad (2.8)$$

Burada, τ_E Bingham akma gücü olarak adlandırılan polarizasyon katkısı, η_s sıfır elektrik alanda süspansiyonun dinamik viskozitesi ve $\dot{\gamma}$ kayma hızıdır. Bingham materyalleri belli bir akış indeksine sahip malzemelerdir. Bingham plastik davranış sergileyen akışkanlar için, akış modeli:

$$\tau = \tau_y + \eta \frac{du}{dy} \quad \tau > \tau_y \quad \text{ise} \quad (2.9)$$

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

2.5.4. ER aktivite üzerine etki eden önemli parametreler

ER aktivite üzerine etki eden önemli parametreler: sıvı ortam [52], süspansiyonun çökmemeye kararlılığı [53], elektrik alan kuvveti [54], elektrik alan frekansı [55], tanecik boyutu, şekli ve cinsi [56], tanecik iletkenliği [57], tanecik dielektrik özelliği [58], yüzey özellikleri [56], tanecik hacim kesri [59], kayma hızı, sıcaklık [60], dopant miktarı ve cinsi, dipers edilen polimerin uzunluğu, elektrot şekli [56], promoter [61], ERA'nın verimi [62] ve sürünme-geri kazanım özellikleri olarak belirtilmiştir.

2.5.5. ER akışkanların endüstriyel kullanım alanları

Dış elektrik alan kuvveti etkisiyle hızlı, etkili ve tersinir bir şekilde sıvı halden katımsı hale geçmekte olan ERA, bu özellikleri sayesinde mekanik hareketlerin iletimi ve kontrolünde mekanik-elektronik ara yüz olarak kullanılabilirler. Debriyajlarda [63], frenlerde [64], titreşim sönümleyen sistemlerde [65], hareket sağlayan sistemlerde [66], hidrolik valfler ve robot kontrol sistemlerinde [67] robot eklem bölgelerinde, mil yatak sönümleyicilerde, sismik kontrol cihazlarında [33] kullanılabilmektedir. Ayrıca binaların temelinde [68], robotların ve yapay protezlerin eklem yerlerinde [69] gibi kullanım alanları önerilmiştir.

2.6. Sürünme-Geri Kazanım Testleri

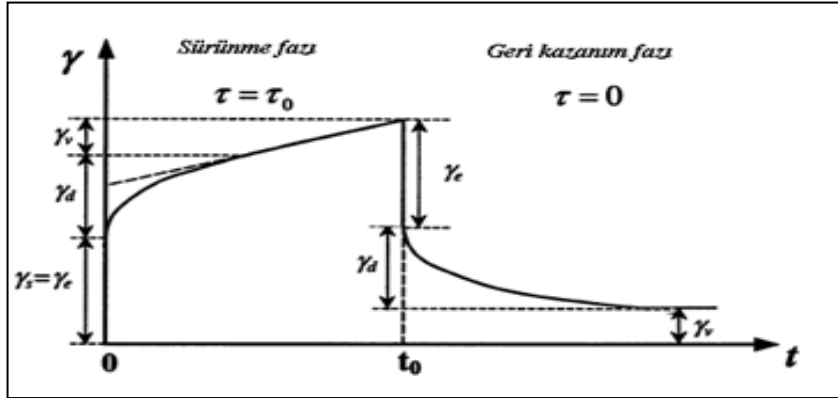
Sürünme, viskoelastik malzemelerin gerilim (τ_0) altında zamana bağlı geriniminde (γ) gözlenen artıştır. Zamana bağlı deformasyonlar τ_0 kaldırıldığında zamanla geri kazanılır. Sabit sıcaklıkta viskoelastik malzemelerin sürünme ve geri kazanım eğrileri iki faz ile karakterize edilir: sürünme ve geri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

Sürünme fazı

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

$$\gamma_c(t) = \gamma_s(t) + \gamma_d(t) + \gamma_v(t) \quad (2.10)$$

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



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

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 2.10).

Geri kazanım fazı

Şekil 2.11'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. 2.7'deki gibi gösterilir,

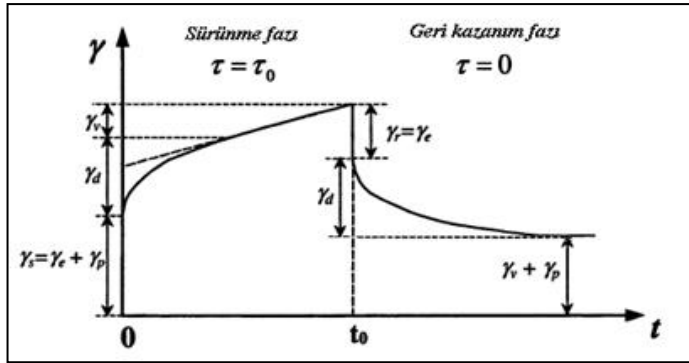
$$\gamma_R(t) = \gamma_e + \gamma_d(t) \quad (2.11)$$

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 2.11'de görüldüğü gibi geri kazanım fazında hem lineer hem de lineer olmayan viskoelastik malzemelerdeki

gerinim (γ_R), elastik geri kazanıma da eşit olan anlık bileşen (γ_r) ve (γ_d) şiddetindeki zamana bağlı bileşenlerden oluşur ve zamanla geri kazanılabilir [70]. Bu durumda zamanla kazanılabilen gerinim aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

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

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



Şekil 2.11. Lineer olmayan viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerinimin zamanla değişimi

Grubumuz tarafından iletken polimer/kil kompozitleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve sürünme-geri kazanımları incelenmiştir [28, 29].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyde kullanılan inden monomeri vakumda distillendikten sonra, analitik saflıktaki diğer kimyasal maddeler ise herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan temin edildiği şekilde kullanıldı.

<u>Kimyasal Madde</u>	<u>Temin Edilen Üretici Firma</u>
İnden ($d=0,99 \text{ g mL}^{-1}$, %90 saflıkta)	Merck
Demir (III) Klorür (Susuz, %98 saflıkta)	Merck
Potasyum tiyosiyanat (% 98 saflıkta)	Merck
Kloroform ($d = 1,481 \text{ g mL}^{-1}$, %99 saflıkta)	Ca lo Erba
H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ g mL}^{-1}$)	Emir Kimya
HCl ($d = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$)	Emir Kimya
Silikon yağı ($\eta = 200 \text{ mPa s}$; $d = 0,97 \text{ g cm}^{-3}$)	Aldrich
T=25°C’de; $\varepsilon = 2,61$)	
Kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (%70 saflıkta)	ETİ Maden Müdürlüğü (Bigadiç)
Triton X-100	Fluka
Sodyum dodesilsülfat(Na-DS)	Sigma-Aldirch
N-Cetil-N,N,N-trimethyl amonyum (CTAB)	Merck
Sodyum klorür (NaCl)	Merck
Baryum klorür (BaCl_2)	Merck
Alüminyum klorür (AlCl_3)	Merck
Sodyum sülfat (NaSO_4)	Merck

3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.2.1. Vakum etüvü

Öğütülen kompozit ve kolemanit 15 mbar da Heraeus D–6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

3.2.2. Öğütücü

Vakum etüvde kurutulmuş olan Kolemanit ve PIn/kolemanit kompoziti Restch marka MM400 model değirmen ile 30 Hz’de 5 dakika boyunca tanecik boyutunu küçültmek amacıyla öğütüldü ve bundan sonraki tüm ölçümlerde bu numuneler kullanıldı.

3.2.3. Dijital kumpas

İletkenlik ölçümleri ve dielektrik ölçümleri için pellet haline getirilen kolemanit ve kompozitin kalınlıkları Mitutoyo marka dijital kumpas ile ölçüldü.

3.2.4. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Örneklerin FTIR ölçümleri spektroskopik saflıktaki vakum etüvde kurutulmuş KBr içinde disk hazırlanarak Mattson 1000 model infrared spektrometresi kullanılarak alındı. Ölçümlerden önce diskler vakum etüvde kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

3.2.5. Tanecik boyutu ölçümleri

Kolemanit ve PIn/kolemanit örneklerin hidrodinamik çapları, laboratuvarımızda bulunan Malvern Nano-ZS Marka 4 mW He-Ne laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) ışık kaynağı kullanan zeta potansiyeli analiz cihazı ile oda sıcaklığında $0,1 \text{ g}_{\text{örnek}}/\text{L}_{(\text{H}_2\text{O})}$ derişiminde tespit edildi.

3.2.6. Element analizi

Örnek bileşimi hakkında bilgi edinmek amacı ile PIn/kolemanit kompozitin C, H element analizleri ODTÜ merkez laboratuvarında LECO marka CHNS-932 model cihazla gerçekleştirildi. PIn/kolemanit kompozitin bor yüzdesi ise ETİ MADEN ENSTİTÜSÜ’de kalorimetrik yöntem ile HACH marka DR2800 model cihaz ile, demir yüzdesi atomik absorpsiyon yöntemi (AAS) yöntemi ile Gazi Üniversitesi’nde bulunan VARIAN marka AA240FS model cihaz ile yapıldı.

3.2.7. Yoğunluk ölçümleri

Kolemanit ve PIn/kolemanit kompozitin yoğunlukları daha önce iletkenlik ölçümleri için hazırlanan pelletlerin kütleleri ve silindirin hacmini veren $V = \pi r^2 d$ formülünden hacimleri hesaplandıktan sonra $d = m/V$ formülü kullanılarak belirlendi.

3.2.8. Dört nokta iletkenlik ölçer

Pellet haline getirilen kolemanit ve kompozitin iletkenlik ölçümleri için, FPP-460A model iletkenlik ölçer cihazı kullanıldı. 0,08 g standart kütlede tartılan numuneler, 1 toncm⁻² basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında silindirik pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin *dc* dört nokta cihazı ile oda sıcaklığında iletkenlikleri ölçüldü.

3.2.9. Dielektrik sabiti

Dört nokta iletkenlik ölçümleri için hazırlanan numunelere ait disklerin dielektrik sabitleri G.Ü. Fen Fak. Fizik Bölümü'nde bulunan HP 4192 A LF Empedans Analizörü cihazında Ohm yasasına göre potansiyel taraması yapılarak, 20°C sıcaklıkta ve 1-10000 kHz frekans aralığında gerçekleştirildi. Örneklerin dielektrik sabitleri Eş. 3.1 kullanılarak hesaplandı:[71, 72]

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte; C: kapasitans, ϵ_0 : boşluğun dielektrik sabiti, ϵ : örneğin dielektrik sabiti, d: numune kalınlığı, A: numune yüzey alanını ifade etmektedir.

3.2.10. Gouy terazisi

Numunelerin gram başına manyetik duyarlılık (X_g) ölçümleri Sherwood Scientific, MKI Model Gouy terazisi ile 22°C sıcaklıkta yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks tüp içerisine yüksekliği 1,5 cm'den az olmayacak şekilde konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy

terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı. Gram başına manyetik duyarlılık değerleri Eş.3.2'den hesaplandı.

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

Bu eşitlikte, X_g : gram başına manyetik duyarlılık, C_{std} : kalibrasyon sabiti, R_0 : boş tüpün hassaslık değeri, R : numune ve tüpün hassaslık değeri, l : numunenin tüp içindeki boyu, m : numunenin kütlesini ifade etmektedir.

3.2.11. Isıl analiz (TGA/DSC)

Kolemanit ve PIn/kolemanit kompozit numunelerin ısısal bozunmaları ve kütle kayıpları, $N_{2(g)}$ atmosferinde, $10^\circ Cdakika^{-1}$ ısıtma hızında, $30-900^\circ C$ sıcaklık aralığında, TA Instruments marka Q500 model TGA model cihaz ile, ısı davranışları ise, TA Instruments, Q2000 V.24.4. Build 116 model DSC cihazında $10^\circ Cdakika^{-1}$ ısıtma hızı ile $N_{2(g)}$ atmosferinde $30-600^\circ C$ aralığında; Bilkent UNAM labortavuarındaki ısı analiz cihazları ile incelendi.

3.2.12. X-ışını kırınımı (XRD)

Toz halindeki kolemanit ve kompozit numunelerin UNAM Araştırma Laboratuvarında bulunan Panaanalitikal marka MPD model cihaz 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 derece/s ve tarama aralığı $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$).

3.2.13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kolemanit ve PIn/kolemanit kompozitin yüzey yapılarının görüntüleri değişik büyütmelemlerde, UNAM labortavuarın da bulunan FEI marka E-SEM Quanta 200F model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

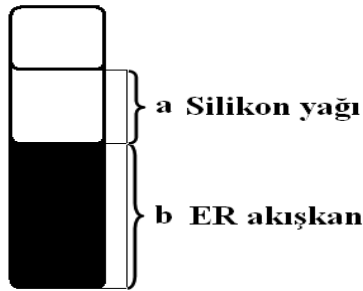
3.2.14. Süspansiyon hazırlanması

Öğütülerek Zeta-Sizer cihazı ile hidrodinamik çapları ve SEM görüntülerinden de gerçek numune boyutları hesaplanmış olan numuneler 24 saat 70°C’de vakum etüvünde kurutulduktan sonra, silikon yağı (SO) içinde çeşitli hacim kesirlerinde (φ (%) = 5-25) süspansiyonları hazırlandı ve aşağıda tarif edildiği şekilde çökelme kararlılığı oranları belirlendikten sonra elektoreolojik ve titreşim sönümlleme çalışmalarında kullanıldı.

3.2.15. Çökelme kararlılığı oranlarının belirlenmesi

Yer çekimi kuvvetlerine karşı gösterilen kararlılık ile orantılı kabul edilen çökelme oranlarını belirlemek amacıyla kolemanit ve PIn/kolemanit kompozitten SO içinde hazırlanan süspansiyonlar, 25±0,1°C’deki sabit sıcak su banyosunda 30 gün süreyle bekletildi. Çökelme kararlılığına dağılan fazın hacim kesrinin etkisini araştırmak amacıyla yukarıda belirtilen çeşitli hacim kesirlerindeki numuneler kullanıldı. Göz ile yapılan gözlemler neticesinde taneciklerce zengin faz (ER fazı) ile silikon yağınca zengin faz arasında oluşan faz ayrımının yüksekliği digital bir kumpas kullanılarak zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildi. İlk faz ayrımının görüldüğü gün süspansiyonun koloidal kararsızlık süresi olarak tespit edildi ve çökelme kararlılığı oranları (ÇKO) Eş. 3.3’ten yararlanılarak hesaplandı.

$$\text{ÇKO} = \frac{b}{(a+b)} \times 100 \quad (3.3)$$



Şekil 3.1. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökelmenin şematik gösterimi

3.2.16. Elektrokinetik ölçümler

Sulu ortamda yapılan ölçümler

Numunelerin elektrokinetik karakteristikleri Lazer Doppler Elektrophoresis tekniği ile çalışan Malvern Nano-ZS marka zeta-sizer cihazı ile gerçekleştirildi. Yüklü bir parçacık, hücre içinde bulunan iletken 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 zeta (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. 3.5) yardımıyla ζ -potansiyeline çevrilir.

$$U = \frac{V}{E} \quad (3.4)$$

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

Henry denklemi;

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (3.5)$$

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

Sulu ortamda ζ -potansiyeli ölçümleri için Kolemanit ve PIn/kolemanit numunelerinden 0,01g alınarak balon jojeler içinde üzerleri saf su ile 100 mL ye tamamlandı ve kolloidal dispersiyon içerisindeki örnek derişimi 0,1g/L ye getirildi. Hazırlanan numunelere yarım saat süresince 50 Hz frekansta ultrasonik dalga uygulandı ve iyonik denge sağlanması için ölçümlerden önce en az 2 saat bekletildi. Sulu ortamdaki dispersiyonların kolloidal kararlılıkları üzerine çeşitli değerliklerdeki katyonik (NaCl , BaCl_2 , AlCl_3) ve anyonik (NaCl , Na_2SO_4) elektrolitler ile katyonik

(setiltrimetil amonyumbromür, CTAB), anyonik (sodyum dodesil sulfat, Na-DS) ve iyonik olmayan (Triton-X) yüzey aktif maddelerin etkileri araştırıldı.

Susuz ortamda yapılan ölçümler

Elektroreolojik ve titreşim sönümlleme deneyleri SO içinde gerçekleştirileceği için kolemanit ve PIn/kolemanit numunelerin SO ($\eta = 0,05 \text{ Pa s}$) içinde hazırlanan dispersiyonlarının kollodial kararlılık ölçümleri $f = 50 \text{ Hz}$ frekansta 30 dakika süresince ultrasonik dalga uygulandıktan sonra ζ -potansiyeli değerleri sabit sıcaklıkta Hückel denklemi (3.6) ile belirlendi.

$$U_E = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} \quad (3.6)$$

3.3. Elektroreolojik Ölçümler

3.3.1. Süspansiyonların eşik enerjilerinin belirlenmesi

Silikon yağı içinde çeşitli hacim kesirlerinde hazırlanmış olan süspansiyonların dış elektrik alan kuvveti altındaki akış sürelerini ve elektrik alanı algılama eşik enerjilerini belirlemek üzere, akış ölçümleri iki paralel pirinç levha elektrot arasında $E = 0,0\text{--}3,0 \text{ kV/mm}$ aralığında $0,5 \text{ kV/mm}$ artışlarla değişen değerlerdeki elektrik alanda, akış süreleri bir dijital kronometre ile ölçülerek gerçekleştirildi. Akış ölçümlerinde elektrot genişliği $1,0 \text{ cm}$, elektrotlar arası mesafe $0,5 \text{ cm}$, elektrotlar arasındaki madde yüksekliği $2,0 \text{ cm}$ ve ölçümün yapıldığı sıcaklık 25°C olarak kaydedildi. Elektrik alan uygulamak için $0\text{--}10 \text{ kV}$ aralığında güç üretebilen Fug Electronics HCL 14 model yüksek gerilim kaynağı kullanıldı.

3.3.2. Elektroreometre ile yapılan ölçümler

Kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine tanecik hacim kesri, elektrik alan kuvveti, kayma hızı, kayma gerilimi, frekans, sıcaklık ve promoter etkileri araştırıldı. Ayrıca yüzey aktif madde [5m/m Triton-X] ve promoter (gliserin) ilavelerinin kolemanit/SO (T-kolemanit) ve PIn/kolemanit/SO (T-PIn/kolemanit) süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine etkileri çeşitli koşullarda

araştırıldı. Bu amaçla Thermo-Haake RS600 model, 0,001—1500 s⁻¹ aralığında kayma hızı uygulayabilen, 35 mm çapında paralel plakalı tork elektreometre kullanıldı. Beş farklı hacim kesrinde ($\varphi = \%5\text{-}\%25$) hazırlanan süspansiyonların ER davranışları üstteki parametrelerin bir fonksiyonu olarak ölçülerek değerlendirildi.

Ardından süspansiyonlara viskoelastik özelliklerini belirlemek amacıyla sürünme-geri kazanım testleri uygulandı. Numunelerin sürünme-geri kazanım özelliklerine dış elektrik alan kuvveti, kayma gerilimi ve yüzey aktif madde varlığının etkileri araştırıldı.

Çeşitli hacim kesri, E ve kayma hızı altında yapılan viskozite ve kayma gerilimi ölçümleri reometrenin kayma hızı kontrol modunda (CR), osilasyon deneyleri (kayma gerilimi ve frekans taraması) ve sürünme-geri kazanım deneyleri reometrenin kayma gerilimi kontrol modunda (CS) gerçekleştirildi.

3.4. Otomobil Amortisöründe Yapılan Titreşim Sönümlleme Çalışmaları

Kolemanit/SO ($\varphi = \%5, 10, 15$) ve PIn/Kolemanit/SO süspansiyonlarının ($\varphi = \%10$) $E = 0\text{-}0,17$ kV/mm 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 Ana bilim dalında bulunan Roehrig 20VS marka amortisör test cihazında deneyler $E = 0\text{-}0,17$ kV/mm aralığında dış elektrik alan kuvveti altında gerçekleştirildi. Amortisör cihaza bağlandıktan sonra 3 dakika boyunca 0,2 m/s hızla amortisör kararlılığını sağlamak amacıyla amortisör alıştırması yapıldı. Shock 6.3 amortisör test programı üzerinden aşağıda verilen test parametreleri ayarlandı:

Amplitude (uyartım genliği) = 25,12 mm

Test Sıcaklığı = 26°C

Maksimum test hızı = 0,1m/s

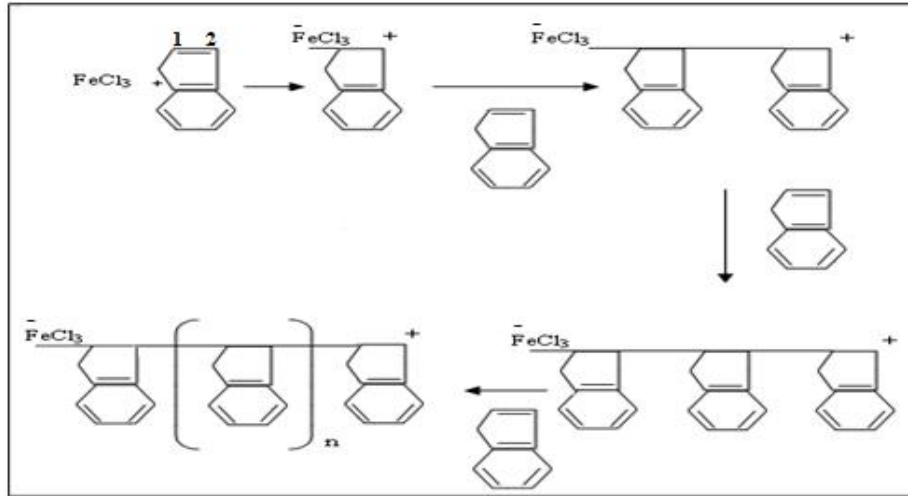
Frekans = 0,63 Hz

Giriş Dalgası Şekli (input) = Sinüs

Dış elektrik alan altında otomobil amortisörü ile titreşim sönümleme deneyleri yapılırken, 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 yeni ölçüm alındı. Alınan ölçümlerden amortisör piston hızına karşı-sönümleme grafiği ve amortisörün yer değiştirmesine karşı-sönümleme kuvveti grafiği cihaz tarafından çizildi. Buradan elde edilen veriler ile *dc* elektrik alan kuvvetine karşı-maksimum sönümleme kuvveti grafiği çizilerek otomobil amortisörünün titreşim sönümleme kapasitesi belirlendi. Sonuçlar sadece SO ile yapılan titreşim sönümleme ölçümleri ile kıyaslanarak süspansiyon sistemlerinin gerçek titreşim sönümleme kapasitesi belirlendi.

3.5. Poliinden (PIn) Sentezi

İnden monomeri 15 mmHg basınç ve 40°C sıcaklıkta vakumda distillendi. Sentez için kullanılıncaya kadar derin dondurucuda saklandı. Poliinden (PIn) homopolimerin kimyasal yöntemle sentezinde başlatıcı ve monomer oranı $n_{\text{başlatıcı}}:n_{\text{monomer}} = 2:1$ olacak şekilde alındı. 4,1452g (0,02 mol) FeCl_3 (yükseltgeyici madde), ve 40 mL kloroform üç boyunlu balon içine konularak azot atmosferinde 20 dakika süreyle karıştırıldı. Sıcaklık 15-20°C aralığına getirildikten sonra 1,5 mL (0,01 mol) distillenmiş inden monomeri damlatma hunisinden yavaş yavaş reaktör içine ilave edildi. Ardından sistem; geri soğutucu altında, 2 saat boyunca azot atmosferinde karıştırılmaya bırakıldı. İkinci saatin sonunda azot gazı kesildi ve 3 saat boyunca daha karıştırılarak polimerleşme tepkimesi sürdürüldü. Bu işlemler sonucunda elde edilen polimer gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompu vasıtasıyla süzüldü ve ortamdaki safsızlıkları (tepkimeye girmemiş monomer, dimerler, oligomerler ve FeCl_3) uzaklaştırmak için sırasıyla saf su ve eter ile süzüntünün rengi berraklaşincaya kadar yıkandı. Daha sonra berrak olan süzüntüde KSCN ile artık demir tayini yapıldı. Demirin KSCN ile oluşturduğu kan kırmızısı kompleks oluştuğu sürece yıkamaya devam edildi. Kompleks oluşumu bittikten sonra alınan poliinden (PIn), 24 saat 70°C'da vakum etüvünde kurutuldu ve 1,4 g PIn'in kütlece %94 verimle sentezlendiği belirlendi. PIn'in polimerleşme mekanizması Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. PIn'in polimerleşme mekanizması

3.6. Poliinden/Kolemanit Kompozitin Sentezi

Poliinden/kolemanit kompozitin kimyasal yöntemle sentezinde başlatıcı ve monomer oranı $n_{\text{başlatıcı}}:n_{\text{monomer}} = 2:1$ olacak şekilde hazırlandı. 19,7889 g (0,12 mol) FeCl_3 , 0,3103 g kolemanit ($7,5 \times 10^{-3}$ mol) ve 40 mL kloroform üç boyunlu balon içine konularak azot atmosferinde 20 dakika süreyle karıştırıldı. Sıcaklık $15-20^\circ\text{C}$ aralığına getirildikten sonra 8,1 mL (0,06 mol) distillenmiş inden monomeri damlatma hunisinden yavaş yavaş reaktör içine ilave edildi. Ardından sistem; geri soğutucu altında, 2 saat boyunca azot gazı atmosferinde karıştırılmaya bırakıldı. İkinci saatin sonunda azot gazı kesildi ve 3 saat boyunca daha karıştırılarak polimerleşme tepkimesi sürdürüldü. Bu işlemler sonucunda elde edilen polimer gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompundan süzüldü ve ortamdaki safsızlıkları (tepkimeye girmemiş monomer, dimerler, oligomerler ve FeCl_3) uzaklaştırmak için sırasıyla alkol ve eter ile süzüntünün rengi berraklaşmaya kadar yıkandı. Daha sonra berrak olan süzüntüde KSCN ile artık demir tayini yapıldı. Demirin KSCN ile oluşturduğu kan kırmızısı kompleks oluştuğu sürece yıkamaya devam edildi. Kompleks oluşumu bittikten sonra ürün 24 saat 70°C 'da vakum etüvünde kurutuldu. Kütlece %82 sentez verimiyle 6,58 g PIn/kolemanit kompoziti elde edildi.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. FTIR Analizi

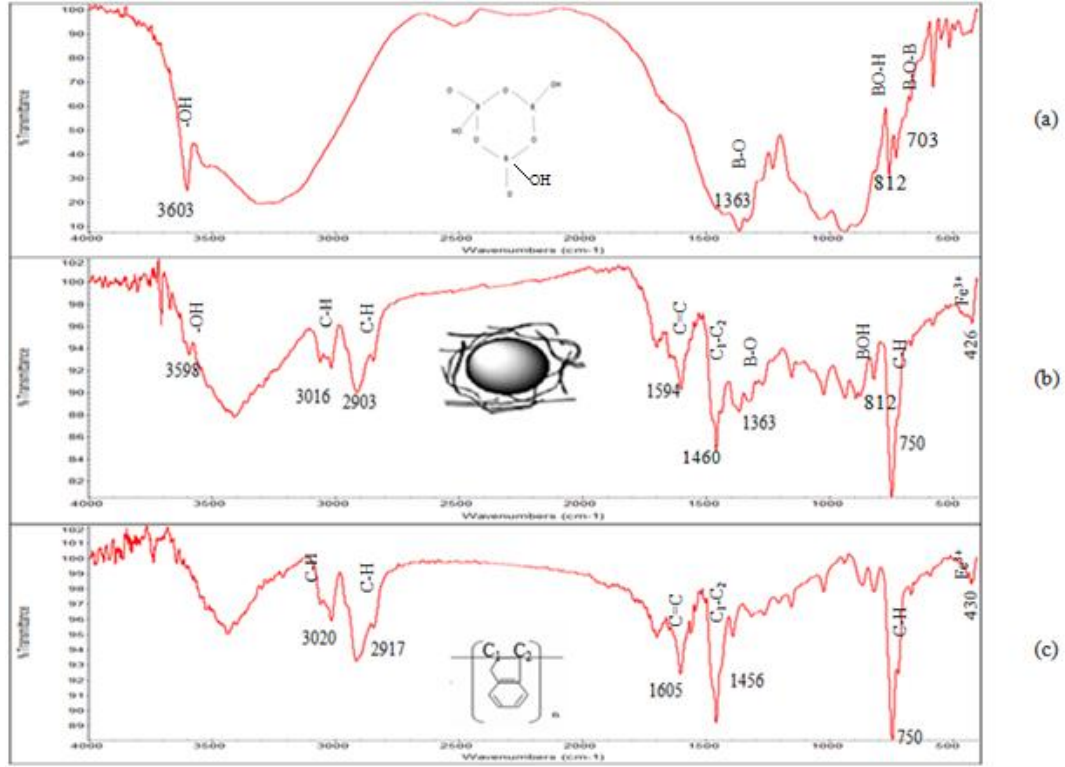
Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozit numunelerin yapı analizleri FTIR spektrometresi ile yapıldı, elde edilen spektrumlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.1’de verildi ve elde edilen sonuçlar aşağıda irdelendi.

Şekil 4.1(a)’da görülen kolemanit spektrumu literatüre göre değerlendirildiğinde: 3603 cm^{-1} ’de gözlenen pik kolemanitin yapısındaki serbest -OH grubuna ait titreşimlerden, 3000 cm^{-1} ’in üzerindeki yayvan pik kolemanite ait kristal suyundan, 1363 cm^{-1} ’de gözlenen pik ise B-O bağına ait gerilme titreşim piklerinden kaynaklandığı anlaşıldı. 812 cm^{-1} ’de görülen pik B-OH gerilmesinden ve 703 cm^{-1} ’de görülen pik ise B-O-B bükülmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.1(c)’de görülen kimyasal yöntemle sentezlenen PIn’e ait spektrumda 3020 cm^{-1} ’deki pik aromatik halkadaki -C-H gerilmesinden, 2917 cm^{-1} ’deki pik alifatik C-H gerilmesinden, 1605 cm^{-1} ’de yer alan pik aromatik -C=C bağına ait titreşimlerden ve 1456 cm^{-1} ’deki pik ise C₁-C₂ bağına ait eğilmelerden kaynaklanmaktadır. Fe³⁺ iyonunun farklı bileşiklerle yapmış olduğu komplekslerde 1632 cm^{-1} ve 465 cm^{-1} de pik verdiği literatürde yapılmış çalışmalarda rapor edilmiştir [73]. Ayrıca PIn ve PIn/kolemanit kompozite ait spektrumlarda sırasıyla parmak izi bölgesindeki 430 cm^{-1} ve 426 cm^{-1} görülen piklerin [FeCl₄]⁻ dopant anyonundan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.1.(b)’de görülen PIn/kolemanit kompozit spektrumunda 3598, 3016, 2903, 1594, 1460 ve 1363 cm^{-1} ’de gözlenen pikler, sırasıyla kolemanite ait serbest -OH gerilmesi, poliindene ait aromatik C-H gerilmesi, alifatik C-H gerilmesi, aromatik -C=C bağına ait gerilme, PIn’in yapısında bulunan C₁-C₂ atomlarına ait eğilme ve B-O bağına ait titreşim bantlarına karşılık gelmektedir. Parmak izi bölgesinde bulunan 750 ve 426 cm^{-1} ’de gözlenen piklerin ise düzlem dışı C-H gerilmesinden ve [FeCl₄]⁻ dopant anyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. PIn/kolemanit kompozitin FTIR dalga sayılarındaki kaymalar topluca Çizelge 4.1’de verilmiş olup,

kolemanit ile PIn'in birbirleriyle etkileştiğini ve kompozit yapı oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.1 Numenelerin FTIR spektrumları (a) Kolemanit (b) PIn/kolemanit kompozit (c) PIn

Literatürde, kolemanite ait FTIR spektrumunda $3650\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ simetrik ve asimetrik -OH gruplarına ait gerilme titreşimleri, $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ B-O bandının deformasyon titreşim pikleri rapor edilmiştir. 3605 ve 3520 cm^{-1} 'de gözlenen keskin pikin kolemanitin yapısındaki serbest -OH grubuna ait olduğu belirtilmiştir [74]. Ayrıca Weir tarafından yapılan çalışmada, kolemanitin 1300 cm^{-1} 'de bor atomlarından kaynaklanan gerilme titreşimlerinin gözlendiği rapor edilmiştir [75]. Bir başka bor türevi olan boraksa ait FTIR spektrumunda ise B-O ya ait titreşimler 1390 cm^{-1} 'de rapor edilmiştir [76].

Poliinden için ise literatürde, $3050\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme bandı, $2000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları, $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 'de -C=C gerilme bandı olduğu yorumu yapılmıştır [29]. 3020 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmesi, $1650\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$ de C=C titreşimine ait, 1480 cm^{-1} de $\text{C}_1\text{-}$

C₂ atomlarına ait eğilme bandı olduğu rapor edilmiş [77] olup, bizim elde ettiğimiz FTIR spektrumları ile de uyum içindedir. Bu sonuçlardan sentezlediğimiz poliinden ile kolemanitin uyumlu bir kompozit oluşturduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.1. Numunelerin FTIR spektrumlarından elde edilen başlıca pikler ve kaymalar

	Aromatik –C-H gerilmesi	Alifatik –C-H gerilmesi	-C=C gerilmesi	C ₁ -C ₂ atomlarına ait eğilme	Düzlem dışı C-H gerilmesi	Demir bileşiklerine ait titreşim	Serbest –O-H titreşimine ait	Kristal suyuna ait band	B-O bağına ait titreşim	B-OH bağına ait bükülme	B-O-B bağının bükülmesinden
Kolemanit	-	-	-	-	-	-	3603	3000 üzeri (y)	1363	812	703
PIn	3020	2917	1605	1456	750	430	-	-	-	-	-
PIn/kolemanit	3016	2903	1594	1460	750	426	3598	3000 üzeri (y)	1363	812	-
Kayma(cm ⁻¹)	4	14	11	4	-	4	5	-	-	-	-

(y) : yayvan

4.2. Tanecik Boyutu, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

PIn, Kolemanit ve PIn/kolemanit kompozitin temel karakterizasyon verileri olan ortalama yarıçap (DLS yöntemi ile hidrodinamik yarıçap, SEM görüntülerinden kuru tanecik boyutu), yığın yoğunluk, dielektrik sabiti, manyetik duyarlılık ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Kimyasal yöntemle kloroform ortamında $n_{\text{başlatıcı}}:n_{\text{monomer}}$ oranı 2:1 alınarak sentezlenen PIn’in oda sıcaklığında iletkenliği $\sigma = 1,85 \times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$ ve yoğunluğu $\rho = 0,91 \text{ gcm}^{-3}$ olarak tayin edildi. Yapılan çalışmalarda elde edilen PIn’lerin iletkenlikleri iletken polimerler için genel sınır olarak kabul edilen $\sigma = 10^2\text{--}10^{-7} \text{ Sm}^{-1}$ aralığında bulundu [13].

Çizelge 4.2. Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozite ait bazı fiziksel özellikler

Numune	Ortalama hidrodinamik çap (DLS) (μm)	Ortalama tanecik boyutu (SEM) (μm)	Yığın yoğunluk (g/cm^3)	Dielektrik Sabiti (1000 kHz)	Manyetik duyarlılık ($X_g \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) $\times 10^6$	İletkenlik (Scm^{-1}) $\times 10^4$	Verim değerleri (%)
Kolemanit	1,2	0,84	1,69	85	-1,14	3,14	-
PIn	1,4	1,1	0,91	74	-9,27	1,85	94
PIn/kolemanit	2,2	1,4	1,02	83	-0,79	2,48	82

PIn/kolemanit kompozitin iletkenlik değeri ise beklenildiği gibi PIn ve kolemanit örneklerinin iletkenlik değerlerinin arasındadır. Kolemanitin, PIn yapısına girmesiyle iletkenliğin arttığı sonucuna varılmıştır. Goel ve arkadaşları tek boyutu nano boyutta olan PIn fiberlerin iletkenliğinin 10^{-4} Scm^{-1} mertebesinde olduğunu rapor etmişlerdir [78]. Kolemanitin yapısında bulundan B_3O_3 hekzagonal halkalarının birbirlerine bor atomları arasında bir oksijenle ($-\text{B}-\text{O}-\text{B}-$) bağlandıkları kabul edilirse [26] (Bkz Şekil 2.2), bu halkaların arasında oluşan iki tane B_2O_3 geometrisi tüm kolemanit yapısının elektronegativitesini arttıracak ve halkalarda oluşan muhtemel boş bantlar sonucu sistemin elektron yoğunluğu aratacak ve dolayısıyla kolemanit içeren kompozitin iletkenliği artacaktır. Desoky yaptığı bir çalışmada, $60 \text{ V}_2\text{O}_5-(40-\chi) \text{ B}_2\text{O}_3-\chi \text{ BaO}$ ($\chi = 15, 20, 30, 40 \text{ mol}$) malzemesinin iletkenliğini incelemiş ve artan B_2O_3 oranı ile hopping (atlama) iletkenliğinin arttığını rapor etmiştir [79].

İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması hakkında bilgi edinmek için Gouy terazisi ile yapılan manyetik duyarlılık ölçümlerinde, PIn'in manyetik duyarlılık değerinin $-9,27 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ olduğu bulundu. Malzemenin negatif manyetik duyarlılık değeri diyamanyetizma, pozitif manyetik duyarlılık değeri ise paramanyetizma gösterdiğini belirtir [80]. Buradan PIn'in bipolaron yapıda olduğu ve diyamanyetik özellikte olduğu; iletkenlik mekanizmasının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü sonucuna varıldı. Kolemanitin manyetik duyarlılık değeri $-1,14 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ olarak bulundu. Benzer sonuçlar Alp tarafından kolemanit ile yapılan bir çalışmada da rapor edilmiştir [81]. PIn/kolemanit kompozitin manyetik duyarlılık değeri $-0,79 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ olarak bulundu. Negatif manyetik duyarlılık değerine sahip PIn/kolemanit

kompoziti, PIn ve kolemanite benzer şekilde diyamanyetik özellik taşımakta ve iletkenlik mekanizmasının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir.

Dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında enerji depolama yeteneğine sahip malzemeler dielektrik malzeme olarak adlandırılır. Dielektrik sabiti (ϵ) ise materyalin iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan miktardır. Bir elektrik alanının etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olur. Dielektrik sabiti bir malzemede polarizasyon olayının derecesini gösterir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve E ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır [82]. ER çalışmalarında süspansiyon ortamında asılı duran taneciklere E uygulanıp, tanecikler polarize olmaya zorlandığı için ER akışkanların davranışı dağılan fazın ϵ değeri ile yakından ilişkilidir [83]. Literatürde ER taneciklerin $2 \leq \epsilon \leq 10^4$ arasında olmaları gerektiği belirtilmektedir [38]. Kolemanit, PIn, PIn/kolemanit örneklerinin 1 MHz'deki dielektrik sabiti değerleri sırasıyla 85, 73, 83 olarak bulunmuştur. Polimerin iletkenliği arttıkça dielektrik sabitinin artmakta olduğu literatürde belirtilmiştir [84]. Örneklerin iletkenlik değerlerine bakıldığında dielektrik sabiti ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Kolemanit, PIn, PIn/kolemanit numunelerinin dielektrik sabit değerleri ER taneciklerin olmaları gereken teorik değer aralığına uygun olarak çıkmıştır. Benzer durum PT/boraks kompoziti için de rapor edilmiştir [30].

Elektroreolojik çalışmalarda tanecik büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. ER etkinin tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı, bu etkileşimler sonucunda taneciklerin elektrotlar arasında polarize olarak zincir yapısı oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle taneciklerin yer çekimine karşı dayanıklı olabilmesi ve kararlı bir süspansiyon oluşturması için boyutunun 100 μm 'nin altında olması gerekmektedir. Daha önce öğütme işlemi yapılarak tanecik boyutu belirli bir seviyeye düşürülen kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozit numuneleri, DLS yardımıyla ölçülerek hidrodinamik çapları sırasıyla 1,2; 1,4; ve 2,2 μm olarak kaydedildi. Aynı zamanda SEM görüntülerinden yararlanarak elde edilen ortalama yarıçapları kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompoziti için sırasıyla 0,84; 1,1; 1,4 μm olarak bulunmuştur. Çalışılan numunelerin ER ölçümleri bu tanecikler ile hazırlanan

süspansiyonlarda gerçekleştirildi. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi elde edilen PIn/kolemanit kompozitin hidrodinamik çapı da ortalama tanecik büyüklüğü de, PIn ve kolemanitten daha büyüktür. PIn zincirleri kolemanit taneciklerinin etrafını sararak tanecik boyutunda artışa sebep olmuştur. Kolemanitin yoğunluğu daha düşük olan PIn tarafından etrafının sarılması PIn/kolemanit/SO süspansiyonların yer çekimine karşı da en kararlı olmasına yol açtığı ileride açıklanan çökelmeme kararlılığı oranları deneyinde kendini göstermiştir.

4.3. Element Analizi Sonuçları

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünden temin edilen kolemanitin kimyasal bileşimi Çizelge 4.3’te, sentezlenen PIn ve PIn/kolemanit kompozitin element analizi sonuçları ise sırasıyla Çizelge 4.4 ve 4.5’te verildi.

PIn’e ait CHN element analizi ve AAS ile Fe analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 4.4’te verildi. Elde edilen sonuçlar teorik olarak beklenenler ile uyum içinde olup, inden monomerinden başarılı bir şekilde PIn sentezlendiğini gösterdi. PIn/kolemanit kompozite ait CHN element analizi ve AAS ile Fe analizi sonuçları ise Çizelge 4.5’te verildi. Kolemanit varlığında da indenin başlatıcı yardımıyla başarıyla polimerleştiği sonucuna varıldı. Teorikte bulunmayıp PIn ve PIn/kolemanit kompozitinde gözlenen % 0,8lık Fe, polimerin yapısından uzaklaştırılamayan $[FeCl_4]^-$ dopant anyonundan kaynaklanmaktadır. Element analizi sonuçlarından yapılan hesaplamalardan PIn/kolemanit kompozitin %5,15 kolemanit ve %94,85 PIn içerdiği anlaşıldı.

Çizelge 4.3. Kolemanitin kimyasal bileşimi

İçerik	Değer (%)
B ₂ O ₃	27,00±1,00
CaO	26,00±2,00
SiO ₂	13,00 (maksimum)
SO ₄	1,00 (maksimum)
As	70 ppm (maksimum)

Çizelge 4.4. PIn'in element analizi sonuçları

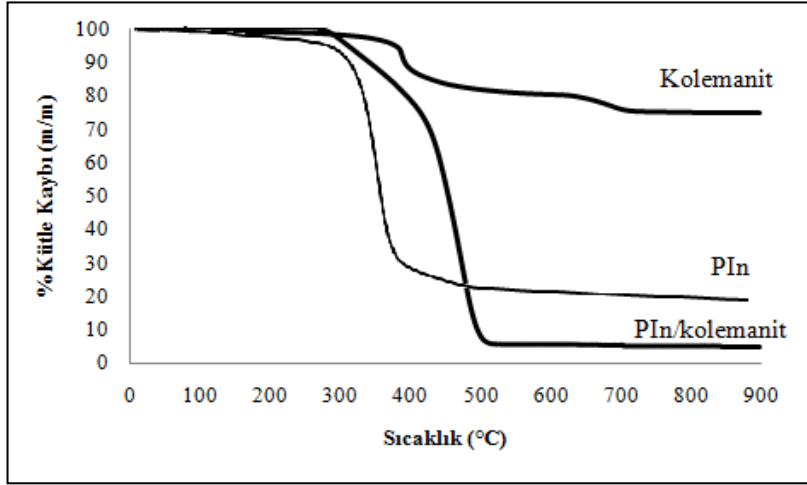
Element	%C	%N	%H	%Fe
Bulunan	91,23	-	7,07	0,8282
Beklenen	93,10	-	6,90	-

Çizelge 4.5. PIn/Kolemanit kompozitin element analizi sonuçları

Element	%C	%H	%B ₂ O ₃	%Kolemanit	%Fe
Bulunan	85,51	5,37	2,57	5,15	0,8
Beklenen	87,40	7,30	2,49	5,00	-

4.4. Isıl Analiz Sonuçları

Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozitin ısıl bozunmaları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelendi ve elde edilen termogramlar Şekil 4.2'de, ısıl bozunma değerleri ise Çizelge 4.6'da topluca verildi. Şekil. 4.2'de görüldüğü gibi, PIn yaklaşık 340°C'den, PIn/kolemanit kompozit ise 420°C'den başlayarak tek aşamalı bozunurken, kolemanit iki aşamalı olarak 395°C ve 680°C'de bozunmuştur. Kolemanitte gözlenen ilk basamaktaki (395°C) bozunma yapıda bulunan hidroksil gruplarının H₂O olarak ayrılmasından ve su ile borat zincirleri arasındaki H-bağlarının kırılmasından kaynaklanmaktadır. İkinci basamaktaki bozunma (680°C) ise kristal suyu içeren bileşiklerin ısıl bozunmasında tipik olarak bulunan kafes suyunun tamamen buharlaşarak serbest kalmasından kaynaklanmaktadır. Kaynak ve arkadaşları tarafından kolemanitin benzer ısıl bozunma davranışı literatürde rapor edilmiş ve sıcaklığın artırılması ile kafes içine hapsolmuş su moleküllerinin iç buhar basıncının artarak suyun patlama ile uzaklaştığı ve sonuç olarak gözenekli kolemanit tortunun oluştuğu belirtilmiş [85], ayrıca bu durum bir başka kütle spektrometresi çalışmasında da rapor edilmiştir [86]. 900°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra kolemanit'in ortamda kalan kütle miktarının %75 olduğu görülmektedir (Şekil 4.2). Diğer taraftan ETİ-MADEN İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilen kolemanite ait TGA eğrisi ile çalışmamızda elde ettiğimiz eğri de uyum içindedir (Ek.1.1).

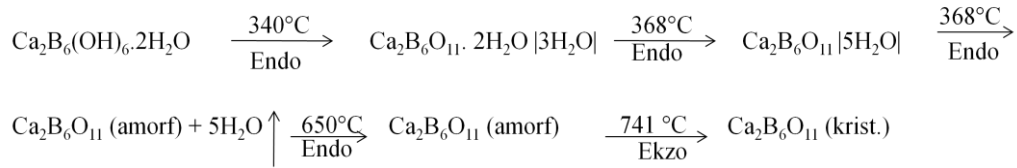


Şekil 4.2. Kulemanit, PIn ve PIn/kulemanit kompozite ait TGA eğrileri

PIn örneğinin 340 °C’da başlayıp 404°C sıcaklığa kadar tek aşamada bozunduğu gözlenmiştir. Burada, öncelikle sentez aşamasından kalan monomer, dimer, oligomer vb maddelerin uzaklaştığı ve daha sonra polimerin ana zincirindeki kovalent bağların kırılarak polimerin bozunduğu söylenebilir. 900°C’da arta kalan PIn miktarı ise %28 olarak tespit edilmiştir. Goel ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada sentezlemiş olan nanofiber yapıdaki PIn’in 200-400°C aralığında %53’lük bir kütle kaybına uğradığı, bu kütle kaybının PIn ana zincir yapısının bozunmasından kaynaklandığı ve 500°C sonunda arta kalan madde miktarının %24 olduğu rapor edilmiştir [78].

PIn/kulemanit kompozitin TGA termogramında 420°C’de başlayan bozunma eş zamanlı olarak kulemanit yapısında bulunan hidroksil gruplarının H₂O olarak ayrılmasından, su ile borat zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının kırılmasından ve PIn polimer zincir yapılarının bozunmasından kaynaklanabilir. Isıl bozunma sonucunda ortamda %5 oranında artık madde kaldığı tespit edilmiştir. Kulemanit ve PIn/kulemanit örneklerinin TGA eğrilerinin türevleri Ek 1.2 (a-b)’de verilmiştir.

Stoch tarafından yapılan bir çalışmada bazı hidratize bor türevlerinin ısı bozunmaları ve bunlara eşlik eden reaksiyon mekanizmaları incelenmiş ve kulemanitin ısı bozunması aşağıdaki reaksiyonlarla (Şekil 4.3) ifade edilmiştir. Kulemanitin ısı bozunmasında yapıdan önce hidroksil gruplarının ayrıldığı, yüksek sıcaklıklarda ise kafes sularının ortamdaki uzaklaştığı rapor edilmiştir [87].



Şekil 4.3. Kolemanitin ısı bozunma reaksiyonu [87]

Yıldız ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, seramik endüstrisinde kolemanitin işlenmesine sıcaklıkla muamele etmenin etkileri araştırılmış ve 300-460°C arasında kristal suyun uzaklaştığı rapor edilmiştir [88]. Ayrıca, 1966 yılında Waclawska ve arkadaşları kolemanitin ısı bozunmasını incelemiş, 368°C’de kristal suyun uzaklaştığı, DTA da 741°C’de gözlenen ekzotermik pikin TGA’da gözlenmediği rapor edilmiştir [89]. 1988 yılında Sabaa ve arkadaşları tarafından sentezlenen poli(akrilonitril)-co-poliinden kopolimerlerin ısı bozunma davranışları hava ve azot atmosferinde incelenmiş ve PIn’in azot atmosferindeki ısı davranışının bizim çalışmamızla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir [90]. Ayrıca Toppare ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada da iletken polipirol/poliinden kompozit malzemeleri hazırlanmış ve PIn’in TGA karakterizasyonunda 380°C civarında %80 kütle kaybına uğradığı rapor edilmiştir [20].

Çizelge 4.6. Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozite ait termogravimetrik analiz sonuçları

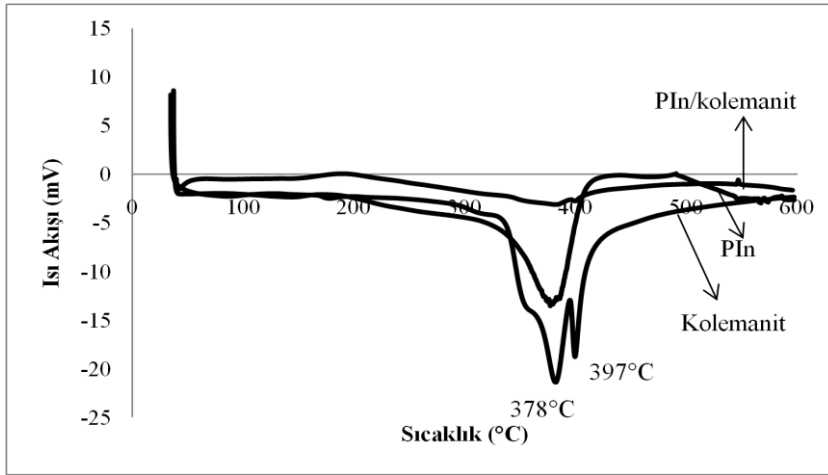
Numune	Bozunma sıcaklıkları(°C)			Kalan madde miktarı (%m/m)
	*T _b	*T _m	*T _s	
Kolemanit	395	416	436	75
	680	710	740	
PIn	340	375	404	28
PIn/Kolemanit Kompozit	420	465	512	5

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

Çizelge 4.6’dan açıkça görüldüğü gibi başlangıç bozunma sıcaklıkları dikkate alındığında $T_{b(\text{PIn/kolemanit})}(420^\circ\text{C}) > T_{b(\text{kolemanit})}(395^\circ\text{C}) > T_{b(\text{PIn})}(340^\circ\text{C})$ şeklinde bir değişim görülmektedir. Bu değerlere göre; PIn/kolemanit kompozitin ısı kararlılığı kolemanit ve PIn’den daha yüksek olarak bulunmuş ve kompozit malzemeye kendisini oluşturan bileşenlere nazaran daha yüksek bir ısı kararlılık arzu edildiği şekilde kazandırılmıştır.

4.5. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

Şekil. 4.4'te Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanite ait DSC termogramları verilmiştir. Kolemanite ait DSC eğrisi incelendiğinde 378°C ve 397°C 'de endotermik geçişler görülmektedir. Bu geçişlerin kolemanitin kristal suyunun uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PIn'e ait DSC eğrisi incelendiğinde 178°C 'de camı geçiş sıcaklığına (T_g) karşılık gelen bir omuz ve 370°C 'de polimerik yapının bozunmasından kaynaklanan endotermik bir geçiş görülmektedir. PIn/kolemanit kompozite ait eğri incelendiğinde ise kompozit yapının %95ini oluşturan PIn'in T_g değerinin 189°C 'a kaydığı ve 361°C 'de alınan ısının ise yapının %5ini oluşturan kolemanitin kristal suyunun uzaklaşması için harcandığı anlaşılmıştır. Sonuçların bu kısmı TGA eğrileri tarafından da desteklenmektedir. Ayrıca ETİ-MADEN Genel Müd. işletmelerinden alınmış kolemanite ait olan DTA karakterizasyonu ile kolemanitin DSC eğrisi de uyum içindedir (Ek.1). Örneklerin her birine ait DSC eğrileri Ek 1'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozite ait DSC eğrileri

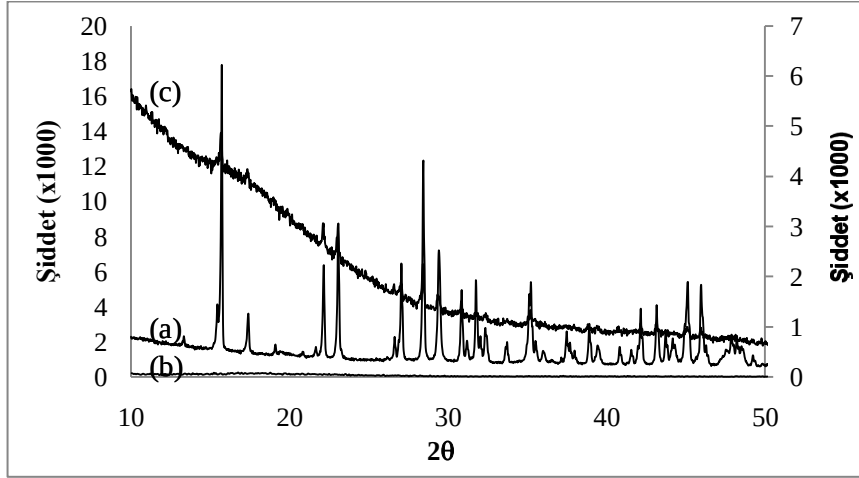
Literatürde kolemanitin çeşitli sıcaklıklardaki su kaybı Gündiler tarafından DTA ile incelenmiş ve 300°C 'da başlayan endotermik reaksiyonun 450°C 'ye kadar devam ettiği; 370°C ile 395°C 'de azami hızlara erişildiği rapor edilmiş olup bizim değerlerimizle uyum içindedir [91]. Kaynak ve arkadaşları tarafından rapor edilen kolemanite ait DTA termogramında, 387°C ve 403°C ' de iki endotermik pik gözlemlendiği ve kolemanitin kristal suyunun uzaklaşmasından kaynaklandığı rapor

edilmiştir [85]. Kennedy ve arkadaşları PIn'e ait T_g değerini 200°C [77], Soga ise 160°C [92] olarak rapor etmiştir. Bu değerler çalışmamızda bulmuş olduğumuz PIn'e ait 178°C olan T_g değeri ile uyum içindedir. Rapor edilen T_g farklılıklarının polimerlerin farklı koşullarında ve farklı molekül ağırlıklarında sentezlenmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.6. XRD Analizi Sonuçları

Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozite ait $2\theta = 10-50^\circ$ aralığında kaydedilen XRD pikleri Şekil 4.5(a-c)'de birlikte verilmiştir. Kolemanite ait XRD eğrisinde (Şekil 4.5(a)) $2\theta = 15^\circ, 23^\circ, 28^\circ, 35^\circ$ ve 45° de keskin kristal pikleri gözlenmektedir. PIn'e ait XRD eğrisi (Şekil 4.5b) ise beklenildiği gibi tamamen amorf bir yapıyı göstermektedir. PIn/kolemanit kompozitin XRD desenine bakıldığında (Şekil 4.5c) PIn' e ait yayvan amorf polimerik piklerin kolemanitin birçok kristal piklerini örttüğü ancak, $2\theta = 15^\circ, 22^\circ$ ve 28° deki kristal piklerin varlığını koruduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar PIn/kolemanit kompozit yapısında PIn ve kolemanitin varlığını açıkça göstermektedir. Bu durum X-pert High Score Plus lisanslı bilgisayar programı kullanılarak, gerek kolemanit gerekse PIn/kolemanit kompozit örneklerine ait XRD verileri etiketlendiğinde, her iki eğri için de keskin piklerin kolemanitin kristal yapısına ait olduğu belirlenmiştir (Ek 2).

Gür tarafından rapor edilen bir çalışmada, kolemanit XRD ile karakterize edildikten sonra çözünmesine $H_2SO_{4(aq)}$ 'in derişiminin yanı sıra $HCl_{(aq)}$ ve bu iki asidin birlikte kullanıldığı ortamların etkileri araştırılmıştır. $2\theta \cong 20^\circ$ deki pik SiO_2 'e diğer keskin piklerin ise kolemanite ait olduğu rapor edilmiştir [93]. Ayrıca Uçar, kil ve kolemanitin karışımından kolemanitin bor seçici yöntemle ayrılması konusunu araştırmış ve kolemaniti XRD ile karakterize ettikten sonra çeşitli parametreleri değiştirerek ζ -potansiyelindeki değişimi incelemiştir. Bu çalışmada rapor edilen XRD verileri de çalışmamızla uyum içindedir [94].

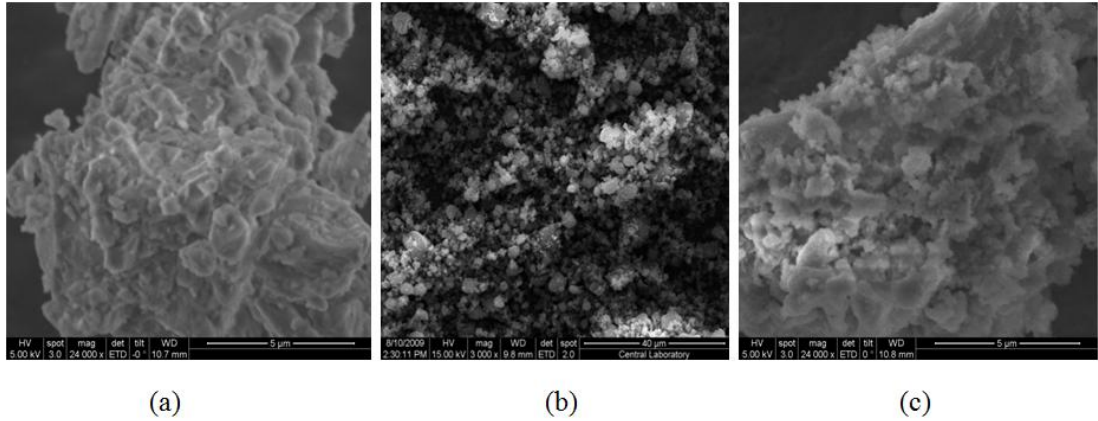


Şekil 4.5.(a) Kolemanit, (b) PIn ve(c) PIn/kolemanit kompozit numunelerine ait XRD şekilleri.

4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları

Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozite ait SEM görüntüleri Şekil. 4.6(a-c)'de verilmiştir. SEM görüntüleri malzemelerin yüzey morfolojileri ve temel fiziksel özellikleri hakkında genel bilgiler verir. Kolemanitin SEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 4.6a) çeşitli bölgelerine dağılmış olan gözenekli yapıların varlığı, çeşitli açılarla yüzeyde bulunan taneciklerin dağılımı görülmektedir [95].

Şekilden PIn zincirlerin açık olan kolemanit gözeneklerine ve pürüzlü yüzeylerine tutunabileceği veya adsorbe olabileceği beklenilmektedir. PIn'in SEM görüntüsü (Şekil 4.6b) incelendiğinde yüzey morfolojisinin farklı boyutlarda tanecikli, gözenekli, süngerimsi ve yer yer topaklanmış olduğu görülmektedir [29]. Literatürde verilen PIn'e ait SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında, PIn'in sık istiflenmiş yapısının PIn/kolemanit kompozit yapısında da gözlemlendiği (Şekil 4.6c), kolemanit taneciklerin yüzeylerindeki gözeneklere PIn zincirlerinin homojen olarak tutunduğu veya adsorbe olduğu ve PIn/kolemanit kompozitin sentezinin başarıyla gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.6. (a) Kolemanit (24000X), (b) PIn (3000X) [29] ve (c) PIn/kolemanit kompozite (24000X) ait SEM görüntüleri.

1991 yılında Davies ve arkadaşları tarafından kolemanitin farklı sıcaklıklardaki kalsinasyonu çalışmalarında kaydedilen SEM görüntülerinde kolemanitin kalsinasyon öncesi düşük oranda olan yüzey gözenekliliğinin kalsinasyonun ilerleyen safhalarında yükselen sıcaklık ile birlikte yapı ve kristal sularının uzaklaşmasıyla arttığı rapor edilmiştir [96].

Sarıkaya ve arkadaşları tarafından yapılan PIn/kalsiyum karbonat kompozitin SEM incelemesinde, kompozitlerin tanecikli yapıda olduğu ve PIn yüzdesi arttıkça daha homojonize yapılar elde edildiği rapor edilmiştir [28].

Çabuk ve arkadaşları tarafından hazırlanan PIn/polioksimetilen blend malzemesinde [97] ve Erişti tarafından rapor edilen bir başka PIn/kaolonit kompozit malzemesinde [98] PIn'in süngerimsi ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu rapor edilmiş olup, bizim gözlemlerimiz ile uyum içindedir.

4.8. Süspansiyonların Çökelme Kararlılıkları Oranı

Elektroreolojik akışkanlarda aranan en önemli özelliklerden birisi, dağılan fazı oluşturan taneciklerin uzun süre çeşitli çevre şartlarında bulunduğu ortamda asılı olarak kalması (çökelme kararlılığı) ve tortu bırakmamasıdır. Bir süspansiyonda asılı duran taneciklerin çökelme özelliği onun ticari olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceği hakkında bakılan ana kıstaslardan birisidir [99]. ER aktivite bir süspansiyondaki tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

Süspansiyona bir E uygulandığında, bu etkileşimler sonucu tanecikler elektrotlar arasında kendilerini düzenleyerek iplik (zincir) yapısı oluşturur. Dağılan fazdaki tanecik sayısı azaldıkça da bu düzenlenebilirlik azalır.

Bu çalışmada kolemanit/SO, PIn/SO ve PIn/kolemanit/SO süspansiyon sistemlerinin çökelmeme kararlılıkları üzerine dağılan faz türü ve dağılan fazın hacim kesri etkileri sabit sıcaklıkta araştırılmıştır.

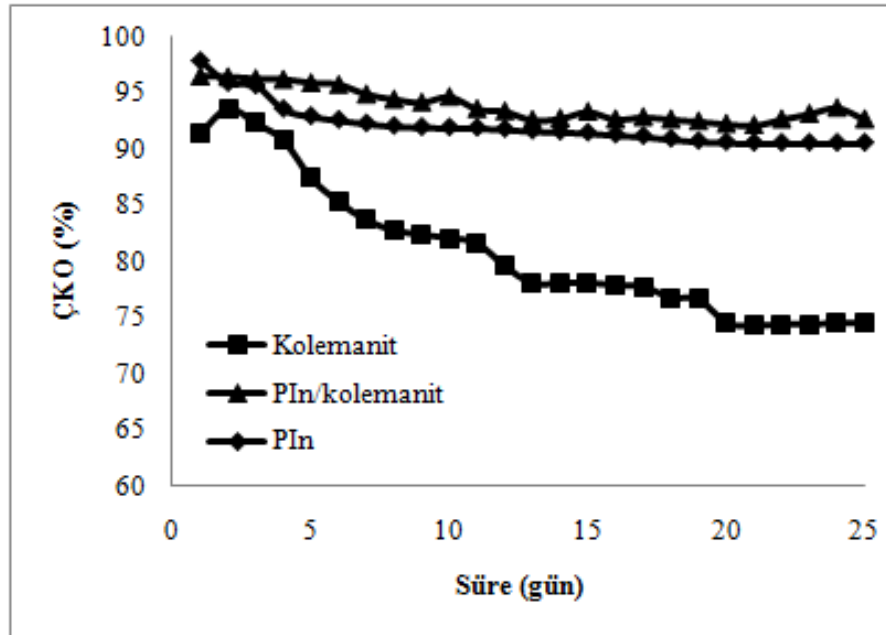
Kolloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisini araştırmak amacıyla SO içinde $\phi = \%25$ hacim kesrinde hazırlanan numuneler için 30 gün sonunda en kararlı süspansiyon sistemi belirlendi. İlk faz ayrımının görüldüğü an süspansiyonun kolloidal kararsızlık göstermeye başladığı an olarak tespit edildi. Çökelmeme kararlılığı oranları (ÇKO) Bölüm 3.2.15'te anlatıldığı gibi çökelmeye başlayan fazın, toplam faza oranından hesaplandı. Şekil 4.7'de numunelerin zamanla çökelmeme kararlılığı oran değişimi görülmektedir. Çizelge 4.7'de numunelerin tanecik boyutları, yoğunlukları ve 30. gün sonunda elde edilen ÇKO değerleri topluca karşılaştırma amacıyla verilmiştir.

Çökelmeme kararlılığı üzerinde etkin olan faktörler tanecik boyutu, yoğunluk, sterik etki, elektrostatik itmeler ve van der Waals çekim kuvvetleri olarak sıralanabilir. Tanecik boyutları incelendiğinde $d_{0,5(\text{PIn/kolemanit})} 2,2 \mu\text{m} > d_{0,5(\text{PIn})} 1,4 \mu\text{m} > d_{0,5(\text{kolemanit})} 1,2 \mu\text{m}$ sıralaması oluşur ve tanecik boyutu küçük olanın daha uzun süre askıda kalması beklenir. Ancak yoğunluklar açısından kolloidal kararlılığa bakıldığında kolemanitin yoğunluğu ($1,69 \text{ g/cm}^3$) silikon yağın yoğunluğundan ($0,96 \text{ g/cm}^3$) oldukça yüksek olduğu için kolemanitin kolloidal kararlılığının düşük çıkması ve PIn/kolemanit kompozitin yoğunluğu ($1,02 \text{ g/cm}^3$), silikon yağına yakın bir değerde olduğu için, PIn/kolemanit kompozitin askıda kalması beklenen sonuçlardır. PIn/kolemanit/SO süspansiyonun çökelmeme kararlılığı incelendiğinde, PIn yapısının kolemanit taneciklerin etrafını sardığı ve bu şekilde sterik engel oluşturarak PIn/kolemanit/SO sisteminin kolemanit/SO süspansiyon sistemine göre daha kararlı olmasını sağladığı sonucuna varılabilir. Taneciklerin enerjileri açısından durum incelendiğinde, Lennard-Jones potansiyel enerji diyagramına göre, moleküller itme kuvvetlerinin

oluşturduğu enerji bariyerini aşarak birbirlerine yaklaşırlarsa bu sınırdan sonra sistemin enerjisi hızla düşerek moleküller çökerler. PIn/kolemanit kompozit taneciklerin birbirine yaklaşamayarak uzun süre askıda kalması iki sebebe atfedilebilir: (i) söz konusu polimer zincirlerinin kolemanit taneciklerin etrafının sararak neden olduğu sterik etki. (ii) moleküllerin sahip oldukları Brown hareketlerinin itme-enerji bariyerini aşabilecek büyüklükte olmamasıdır. Bu nedenlerle PIn/kolemanit kompozit tanecikleri birbirine çökme gerçekleştirecek kadar yaklaşamamakta, askıda kalarak çökelme kararlılığı oluşturmaktadır. Bu bilgiler ışığında, sterik etkinin ve yoğunluğun, tanecik boyutundan kaynaklanan etkiye baskın çıkarak PIn/kolemanit/SO süspansiyonları kolloidal olarak daha kararlı hale getirdiği ve uzun süre askıda tuttuğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 4.7. Numunelerin yoğunluk, tanecik boyutu ve ÇKO değerleri

	Tanecik hidrodinamik çapı (μm)	Yığın Yoğunluk (g/cm^3)	ÇKO (%) ($T=25^\circ\text{C}$, $\varphi = \%25$)
Kolemanit	1,2	1,69	73
PIn/Kolemanit	2,2	0,72	93
PIn	1,4	1,02	90



Şekil 4.7. Kolloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi ($\varphi = \%25$, $T=25^\circ\text{C}$)

Kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO süspansiyon sistemleri için $\varphi = \%5-25$ hacim kesrinde hazırlanan numuneler kullanılarak dağılan fazın hacim kesrinin ÇKO üzerine etkileri incelendi ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.8 ve 4.9’da verildi.

$$F_d = -6\pi\eta Rv_s \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte, F_d : Sıvı ve tanecik arasındaki sürtünme kuvveti (N), η : dinamik viskozite (N s/m²), R : tanecik çapı (m) ve v_s : taneciklerin çökme hızı (m/s).

$$v_s = \frac{2(\rho_p - \rho_f)}{9\eta} gR^2 \quad (4.2)$$

ve bu iki eşitliğin birleştirilmesinden:

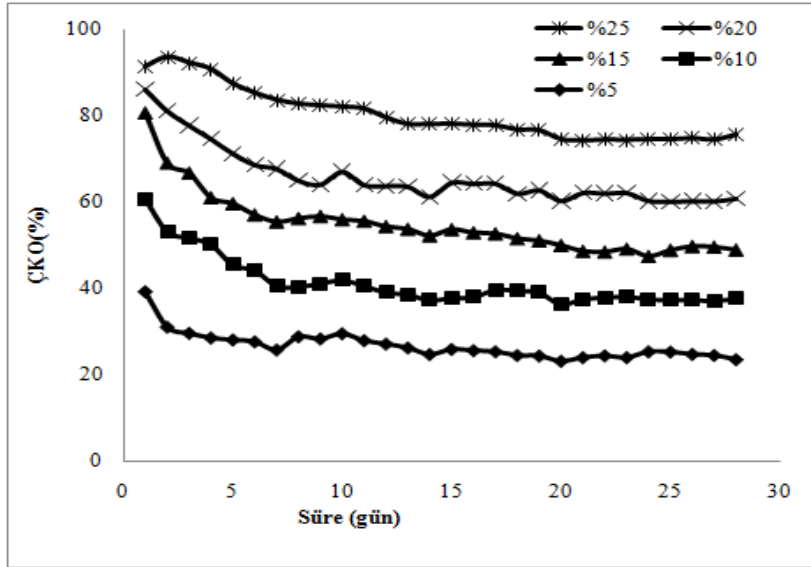
$$F_d = -\frac{4}{3}\pi(\rho_p - \rho_f)gR^3 \quad (4.3)$$

Eşitliği türetilir. Bu eşitlikte, g : yerçekimi ivmesi (m/s²), ρ_p : taneciklerin yoğunluğu (kg/m³), ρ_f : sıvının yoğunluğu (kg/m³) ve v_s : taneciklerin çökme hızı (m/s) olup, $\rho_p > \rho_f$ olduğunda tanecikler çöker, $\rho_p < \rho_f$ olduğunda tanecikler askıda kalır.

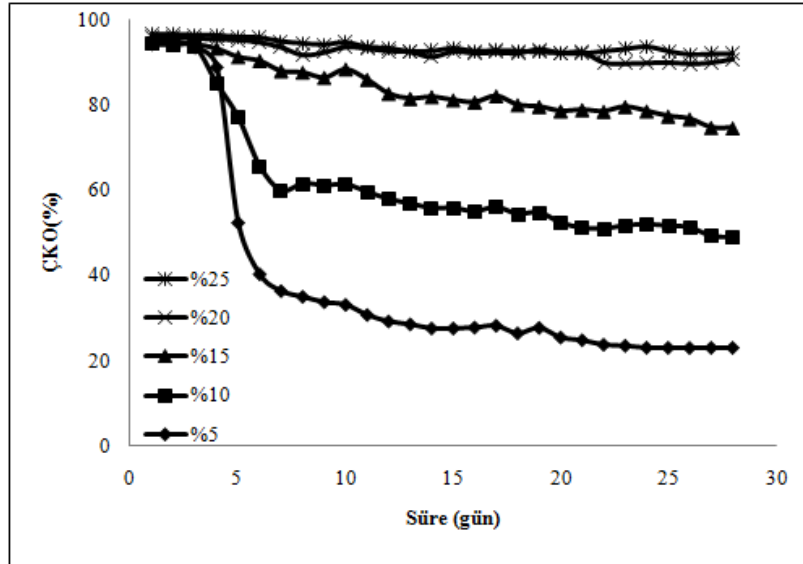
Eşitlik 4.3 yardımıyla Stokes kanunu ile taneciklerin sıvı içerisinde maruz kaldıkları sürtünme kuvveti hesaplanmış ve aşağıdaki değişim elde edilmiştir: $F_{d(PIn/kolemanit)} (4,7 \times 10^{-15} \text{ N}) > F_{d(PIn)} (3,0 \times 10^{-15} \text{ N}) > F_{d(Kolemanit)} (2,3 \times 10^{-15} \text{ N})$ olarak belirlenmiştir. Süspansiyon içindeki asılı tanecikler ile dağıtıcı faz sıvısı arasındaki sürtünme kuvvetinin fazla olması taneciklerin çökmesine engel olarak PIn/kolemanit/SO süspansiyonun daha kararlı olmasını ve uzun süre askıda kalmasını sağlamıştır. Benzer şekilde, kolemanit/SO süspansiyon sisteminde tanecikler ve SO arasındaki sürtünme kuvveti daha düşük olduğundan, tanecikler sürtünme kuvvetini yenerek yer çekimi ivmesinin kontrolünde daha kısa sürede çökme eğilimi göstermişlerdir.

Hacim kesri arttıkça kolloidal kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Genellikle hacim kesri arttıkça süspansiyon içindeki tanecik sayısı da artacağından yer çekimi etkisiyle çökme hızı ve çökelen tanecik sayısının artması beklenirken, tam tersi bir durum gözlenmiştir. Düşük hacim kesirlerinde yerçekimi kuvveti baskın olurken, yüksek

hacim kesirlerinde Lennard-Jones potansiyel enerji diyagramından beklenildiği şekilde tanecikler arası itme kuvvetleri baskındır. Bu nedenle $\phi = \%25$ hacim kesrine sahip numunenin ÇKO değerinin 30 gün boyunca $\%92$ 'nin üzerinde kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.8. Kolloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi, Numune: Kolemanit, T = 25°C



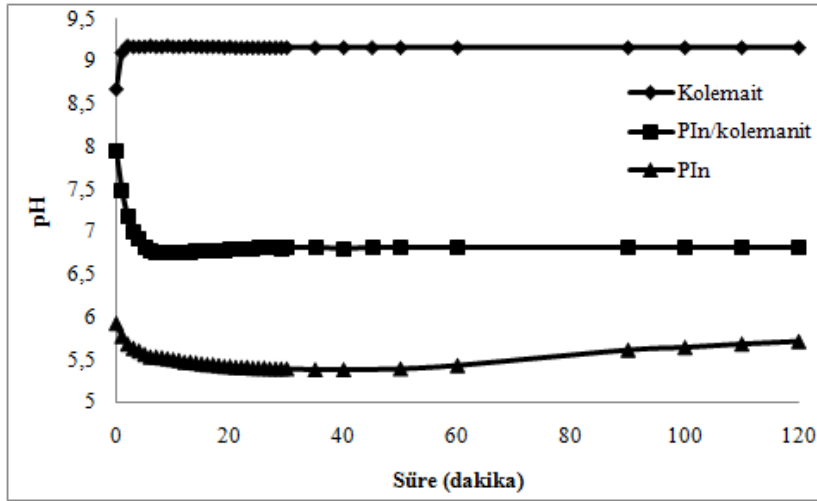
Şekil 4.9. Kolloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi, Numune: PIn/kolemanit kompozit, T = 25°C

4.9. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

4.9.1. Sulu ortamda yapılan zeta-potansiyeli ölçümleri

Numunelerin pH profili

Kolemanit PIn ve PIn/Kolemanit kompozit numunelerden hazırlanan kolloidal dispersiyonların sulu ortamdaki ($c = 0,1$ g/L) kolloidal davranışları zamana bağlı olarak incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verildi.



Şekil 4.10. pH üzerine zamanın etkisi, $c = 0,1$ g/L

Şekil 4.10'da numunelerin zamanla pH'larındaki değişimler incelendiğinde kolemanit için başlangıç pH'sı 8,67 olarak ölçüldü 2.dakikanın sonunda ise $\text{pH} = 9,18$ 'e yükselerek bu andan sonra sabitlendi. Kolemanitin denge pH değeri Çelik tarafından yapılan bir çalışmada 9,3 [100] ve Uçar tarafından yapılan bir çalışmada ise 9,1-9,4 aralığında rapor edilmiştir [94]. Çalışmamızda elde ettiğimiz 9,18 değeri literatürle uyum içindedir. Kolemanit(aq) başlangıç pH değerinin 8,67 den 9,18 e artışının sebebi, eksi yüklü kolemanit taneciklerin üzerine ortamdaki H_3O^+ iyonlarının adsorplanması ve çözelti ortamındaki OH^- derişiminin artmasıdır. Benzer durum Alkan ve arkadaşları tarafından eksi yüklü olan kaolinitin zamanla değişen pH değeri için de rapor edilmiştir [101].

PIn'in pH profiline bakıldığında başlangıç pH'sı 5,92 olarak ölçüldü ve 30 dakika sonunda $\text{pH} = 5,39$, 120 dakika sonunda ise $\text{pH} = 5,71$ olarak belirlendi. PIn(aq)'in

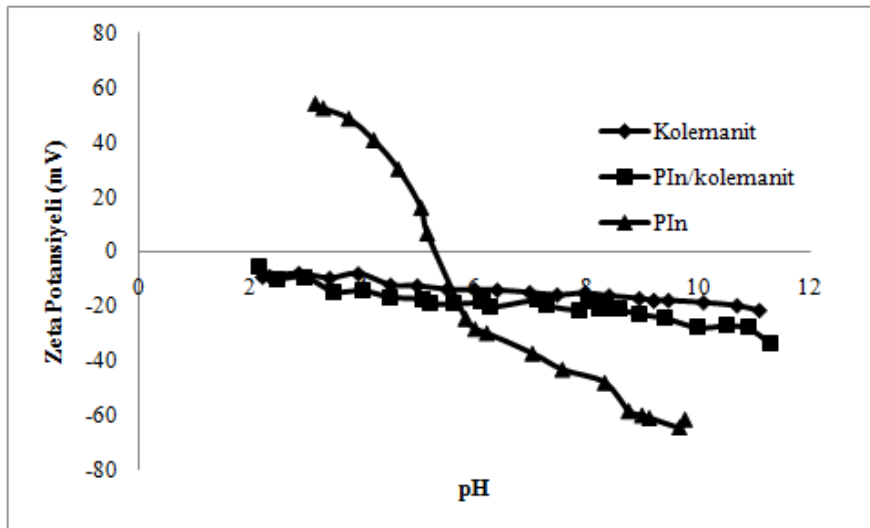
zamanla pH değerindeki bu düşüş yapıdaki dopant katyonun (Fe^{3+}) çözeltiye geçerek OH^- iyonları ile birleşmesi ve ortamdaki H_3O^+ iyonlarının artmasına atfedilebilir.

Yine Şekil 4.10'da verilmiş olan PIn/kolemanit(aq) kompoziti için pH profili incelendiğinde ise başlangıç pH'sı 7,95 olarak ölçüldü ve 25 dakika sonunda pH = 6,81 değerine ulaşarak sabitlendiği tespit edildi. pH taki bu düşüş, PIn numunesine benzer şekilde dopant katyonun (Fe^{3+}) çözeltiye geçerek, OH^- iyonları ile etkileşmesine atfedilebilir.

PIn(aq) ve PIn/kolemanit(aq) numunelerinin pH değerlerini karşılaştırdığımızda kompozitin pH değerinin yapıda kolemanit bulunmasından dolayı daha yüksek olduğu görülmektedir. Kolemanit, borik asidin eşlenik bazı olduğundan bazik özelliktedir.

Zeta Potansiyeli Üzerine pH Etkisi

Kolemanit(aq), PIn(aq) ve PIn/kolemanit(aq) numunelerinden hazırlanan kolloidal dispersiyonların ζ -potansiyeli değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.11'de, bu grafikten elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.8'de verildi.



Şekil 4.11. ζ -potansiyeline pH etkisi $c_{\text{numune}} = 0,1\text{g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Şekil 4.11 incelendiğinde kolemanit(aq) ve PIn/kolemanit(aq) numunelerinin her ikisinde de izoelektrik noktaya (IEP) sahip olmayan dar aralıklı (sırasıyla -9,23 ile

-21,06 mV ve -5,68 ile -33,2mV) bir ζ -potansiyeli değişimi gözlemlendi. Kolemanitin çözünmesiyle yapısından uzaklaşan Ca^{2+} iyonları kolemanitin etrafını sıkıca sararak ortamda bulunan OH^- ve Cl^- iyonları vasıtasıyla negatif ζ -potansiyeli oluşturmaktadır.

Bunun yanı sıra PIn(aq)'de, pH ile çok daha geniş aralıklı bir ζ -potansiyeli değişimi ve pH = 5,31'de IEP gözlemlendi. PIn'nin yapısında bulunan karşıt dopant anyonları (FeCl_4^-) sulu çözeltide PIn'nin etrafını sarmakta ve bir negatif ζ -potansiyeli ($\zeta = -40,8$ mV, $c = 0,1$ g/L) oluşturmaktadır. Ortama H_3O^+ ilave edildikçe Cl^- iyonlarının etrafı pozitif yüklerle sarılmakta, ζ -potansiyeli pozitif kaymakta, pH = 5,31 de IEP'den geçmekte ve pH = 3,13 de $\zeta = 54,2$ mV değerine ulaşmaktadır. Normal sulu kolloidal dispersiyondan başlayıp ortama baz ilave edildikçe çözelti ortamına giren OH^- iyonları ortamda aynı yüklü iyonların sayısını arttırmakta ve ζ -potansiyeli değerini daha negatif değerlere kaydırmaktadır. pH = 9,77 de $\zeta = -61,7$ mV en düşük değer olarak gözlemlenmiştir.

Literatürde, Hancer ve Celik tarafından kolemanitin sudaki ζ -potansiyelinin pH ile değişiminde derişimin etkili olduğu rapor edilmiştir. Söz konusu çalışmada, kolemanit derişimi 0,5g/100 mL alındığında negatif ζ -potansiyeli ile başladığı ve IEP gözlemlenmediği, bu değerden yüksek derişimlerde ise pozitif ζ -potansiyeli gösterdiği ve IEP gözlemlendiği rapor edilmiştir [26]. Ancak bu deney de tarafımızdan tekrarlanmış olup, benzer ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir.

Çizelge 4.8. Kolemanit ve PIn/kolemanit kompozit numunelerinin çeşitli pH değerlerinde ζ -potansiyelleri

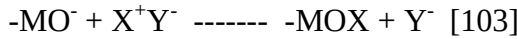
Numune	Min pH	Min pH daki ζ -pot. (mV)	Maks. pH	Maks. pH daki ζ -pot. (mV)	IEP pH
Kolemanit(aq)	2,21	-9,23	11,1	-21,06	-
PIn/kolemanit(aq)	2,13	-5,68	11,3	-33,2	-
PIn(aq)	3,13	54,2	9,77	-61,4	5,13

Zeta Potansiyeli Üzerine Çeşitli Elektrolitlerin Etkisi

Genel bir kabul olarak iyon adsorpsiyonun pH, iyon değeri ve sulu çözeltilerdeki elektrolit derişimine bağıdır. Diğer taraftan oksit yüzeyler için H_3O^+ ve OH^- nin potansiyel belirleyici iyonlar olduğı düşünölmektedir.

Düşük pH değeriinde H_3O^+ iyonlarının, yüksek pH değeriinde ise OH^- iyonlarının ortamda bulunan iyonların yüzeyine adsorpsiyonu bağıl olarak daha fazla olmaktadır. Belli bir pH değeriinde H_3O^+ ve OH^- iyonlarının adsorpsiyonları eşit olur ve bu noktaya *izoelektronik nokta* denir.

H_3O^+ iyonlarının adsorpsiyonu artan elektrolit derişimi ile artmaktadır [102]. Ortamdaki elektrolit iyonları, belirli yüzeyler için potansiyel belirleyici tür olmasa da, yüzeyin oksit yapısındaki negatif uçlu kısımlarına spesifik olarak adsorbe olabilirler. Örneğinin X^+Y^- elektroliti için:



Karşıt iyonların yükleri elektriksel çift tabaka kalınlığını etkilemektedir. Elektriksel çift tabaka sıkıştığında kalınlığı da azalır.

Potansiyel belirleyici iyon yüzey yükü oluşturan iyonlardır ve yüzey yükünü kontrol ederler. Yüzeye adsorpsiyonu elektriksel potansiyelden başka kuvvetlerden etkilenen iyonlar spesifik olarak adsorplanan iyonlardır. Spesifik olarak adsorplanan iyonlar ζ -potansiyeli işaretini değıştirebilmeleriyle tanınırlarken, etkisiz iyonlar ζ -potansiyelini asimptotik olarak sıfıra yaklaştırırlar. Spesifik olarak adsorplanan iyonlar ζ -potansiyelini zıt yöne doğru kaydırırlar. Spesifik olarak adsorplanmayan iyonların derişimi arttıkça ζ -potansiyeli değışmez ancak onlar sadece etkisiz elektrolitler olarak elektriksel çift tabakanın sıkışmasına neden olurlar.

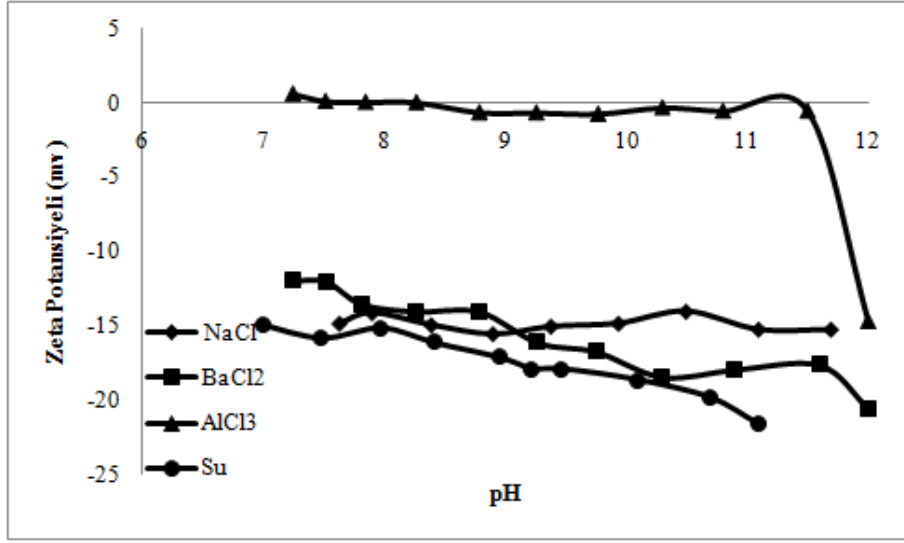
Elektrolit varlığında ζ -potansiyelindeki değışimler Debye-Hückel yaklaşımı ile de açıklanabilmektedir. Tanecik yüzeyindeki iyonik atmosferin kalınlığı sulu ortamın iyonik şiddetine de büyük ölçüde bağıdır. Debye parametresinin tersi ($1/\kappa$) genel

olarak elektriksel çift tabakanın kalınlığının bir ölçüsü olarak kabul edilir. Literatürde, aynı iyon derişimlerinde iyon değeriğinin elektriksel çift tabaka kalınlığına büyük ölçüde etki ettiğı ve sonuçta büyük değeriikli iyonların ζ -potansiyelini azaltacağı belirtilmektedir [104].

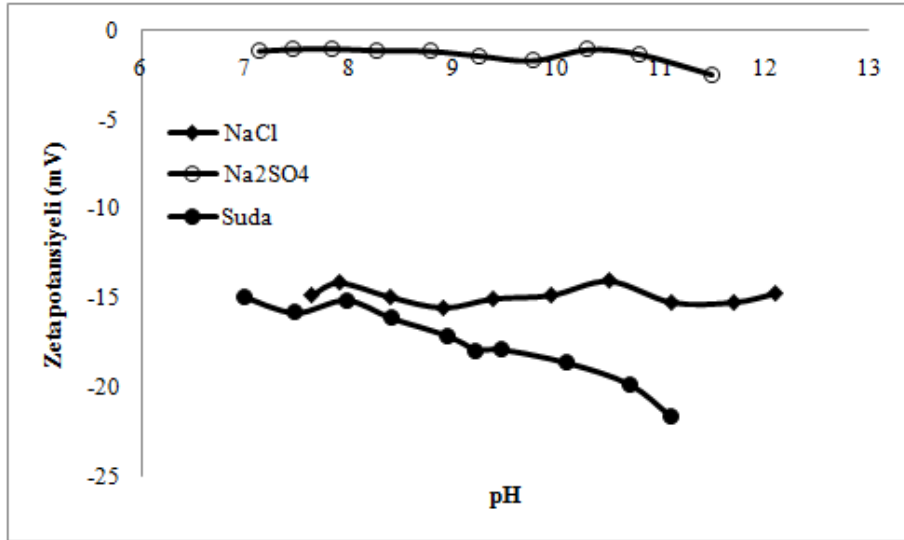
Çeşitli elektrolitler varlığında kolemanitin ζ -potansiyeli üzerine pH'ın etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.12 ve 4.13'de verilmiştir. Asidik ortamda borik asit oluşumundan dolayı sadece bazik bölgede çalışılmıştır. Şekillerden de açıkça görüldüğü gibi BaCl_2 hariç diğer elektrolitlerin varlığında ζ -potansiyeli pH ile değışmemektedir. Bu sonuç yukarıdaki bilgiler ışığında şu şekilde yorumlanabilir:

Ortamda $\text{BaCl}_2(\text{aq})$ 'ün dışındaki elektrolitler kolemanit yüzeyine OH^- iyonlarının adsorpsiyonunu engellemekte ve sonuç olarak ζ -potansiyeli pH'dan bağımsız hale gelmektedir. Buradan bu elektrolitler varlığında kolemanit tanecikleri için OH^- anyonunun ζ -potansiyelini değıştirmede etkisiz olduğu anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar bentonit ile yapılan bir çalışmada da rapor edilmiştir. NaCl ve BaCl_2 elektrolitleri varlığında bentonitin ζ -potansiyeli değeriğerlerinin pH ile değışmediğı rapor edilmiştir [105]. Ayrıca Ishikawa ve arkadaşları tarafından yapılmış olan lateks tiplerinin ζ -potansiyellerinin pH ile değışimi incelendiğinde, bu latekslerden birinin ζ -potansiyelinin pH değışiminden etkilenmediğı rapor edilmiştir [106].

Kolemanitin BaCl_2 varlığında ise ζ -potansiyeli değeriğerleri suya göre pozitifeye kaymış ve artan OH^- derişimi ile ζ değeriğerinin negatifeye kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durum Ba^{2+} 'nın OH^- adsorpsiyonuna mani olmadığını sadece ζ -potansiyeli değeriğerini pozitifeye kaydırıldığını göstermektedir.



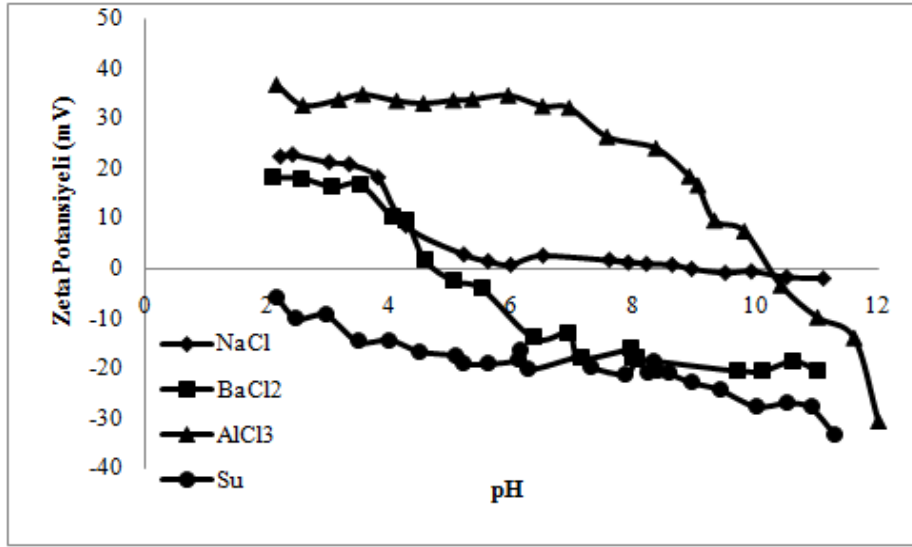
Şekil 4.12. Katyonik elektrolitlerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi, numune: Kolemanit, $C_{\text{Kolemanit}} = 0,1 \text{ g/L}$, C_{NaCl} ve $C_{\text{BaCl}_2} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{AlCl}_3} = 10^{-4} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$



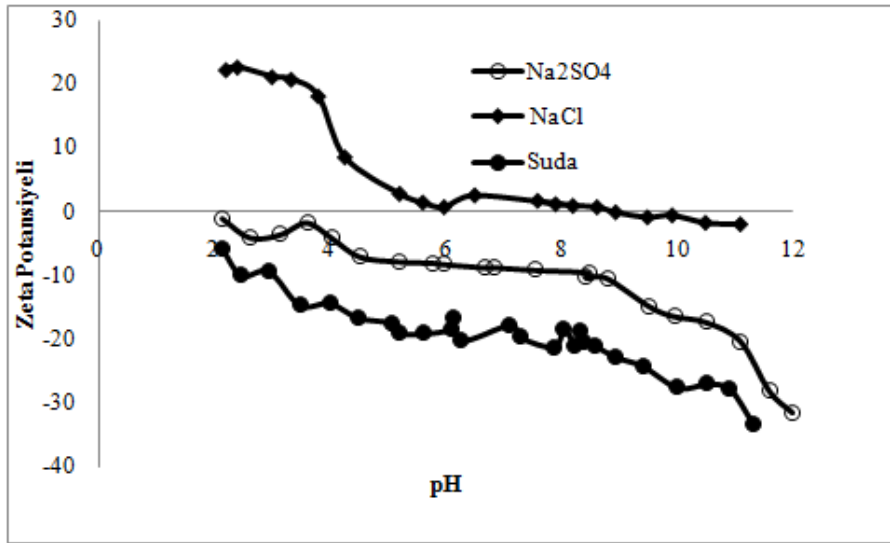
Şekil 4.13. Anyonik elektrolitlerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi, numune: Kolemanit $C_{\text{Kolemanit}} = 0,1 \text{ g/L}$, $C_{\text{tuz}} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Farklı elektrolitler varlığında ζ -potansiyelleri farklı bölgelerde çıkmıştır ve bu durum Debye-Hückel yaklaşımı ile açıklanabilir. Ortamda bulunan iyonun yükü arttıkça iyon şiddetinin artması sonucu elektriksel çift tabaka kalınlığı azalarak ζ -potansiyel değeri sıfıra yaklaştırmıştır. Katyonik elektrolitler kıyaslandığında $\text{pH} = 7$ civarında Al^{3+} , Ba^{2+} ve Na^{+} varlığında ζ -potansiyel değerleri sırasıyla 0,5 , -11,9 ve -14,8 mV olarak ölçülmüştür. Anyonik elektrolitler karşılaştırıldığında ise SO_4^{2-} varlığında ζ -potansiyel değerleri -1,12 mV iken Cl^{-} varlığında -14,8 mV civarındadır.

PIIn/kolemanit kompozitin ζ -potansiyeli üzerine çeşitli katyonik elektrolitlerin etkisi araştırıldığında (Şekil 4.14), $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 6,8$ 'den itibaren ortama H_3O^+ ilavesiyle numunenin her üç ortamdaki ζ -potansiyeli benzer şekilde değişim göstermekte ve pozitif doğru kaymaktadır. İyon değeri arttıkça asidik bölgede pozitif kayma da artmaktadır. Ancak Ba^{2+} varlığında ζ -potansiyeli değerleri daha düşük pozitif değerlerde kalmıştır. Bu durumun iki değerlikli Ba^{2+} iyonunun çapı ortamda bulunan diğer bütün iyonların çapından daha büyük olduğu için ortamda bulunan iyonların Ba^{2+} ile yer değiştirmesinin daha zor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. $\text{pH} = 2$ değerindeki ζ -potansiyeli değerleri şu şekildedir; $\zeta_{\text{iyonsuz}} = -5,7$ mV, $\zeta_{\text{Na}^+} = 15,2$ mV, $\zeta_{\text{Ba}^{2+}} = 10,2$ mV ve $\zeta_{\text{Al}^{3+}} = 36,8$ mV dir. Başlangıç pH değerinden bazik bölgeye doğru gidildikçe ortama OH^- iyonları ilave edilmiş ve ortama OH^- iyonlarının ilave edilmesiyle de ζ -potansiyeli değerlerinin negatif bölgeye kaydığı görülmüştür. Ancak negatif bölgeye olan kayma, elektrolit yapısındaki anyon (Cl^-) miktarı arttıkça artmaktadır. Bu durum ortama OH^- ilavesi ile ortamdaki anyonik türlerin artması ile açıklanabilir. $\text{pH} = 11$ değerinde ζ -potansiyeli değerleri şu şekildedir; $\zeta_{\text{iyonsuz}} = -14,9$ mV, $\zeta_{\text{Na}^+} = -1,8$ mV, $\zeta_{\text{Ba}^{2+}} = -20,4$ mV ve $\zeta_{\text{Al}^{3+}} = -9,8$ mV. Sonuçlar hata sınırları içindedir.



Şekil 4.14. Katyonik elektrolitlerin ζ -potansiyeline etkisi, numune: PIn/kolemanit kompozit, $C_{\text{PIn/kolemanit}} = 0,1 \text{ g/L}$, $C_{\text{elektrolit}} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

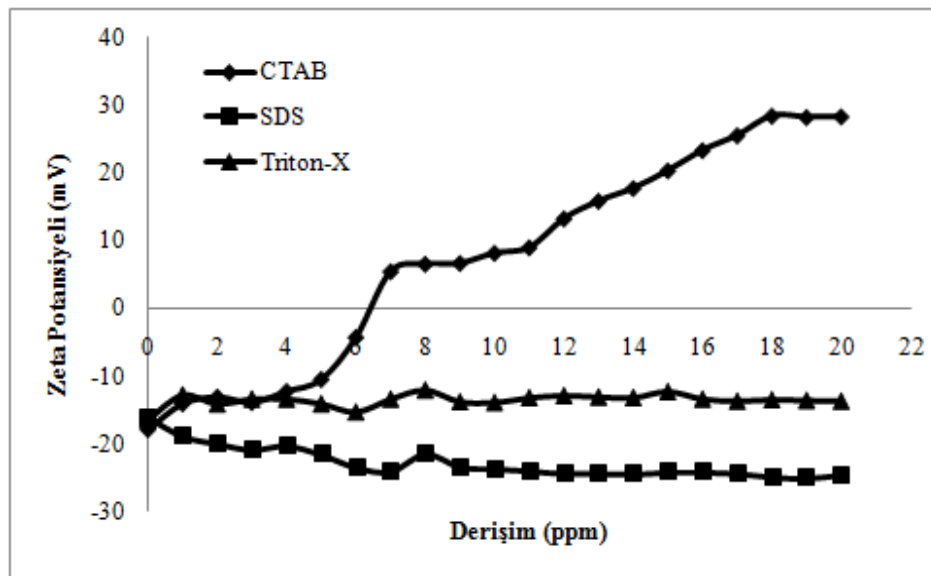


Şekil 4.15. Anyonik elektrolitlerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi, numune: PIn/kolemanit, $C_{\text{PIn/kolemanit}} = 0,1 \text{ g/L}$, $C_{\text{tuz}} = 1 \times 10^{-2}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Asidik bölgede PIn/kolemanit kompozitin ζ -potansiyeli üzerine çeşitli anyonik elektrolitlerin (NaCl ve Na_2SO_4) etkisi araştırıldığında (Şekil 4.15), ortamda bulunan anyon iyonlarının değeri azaldıkça ζ -potansiyeli değeri de artarak pozitif bölgeye doğru kaymaktadır. Sulu ortamda yüzeyi negatif yüklü dopant anyonları $[\text{FeCl}_4]^-$ tarafından sarılmış PIn/kolemanit taneciklerine elektrolitlerin yapısındaki Na^+ ve $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ den gelen H_3O^+ iyonların adsorplanması, kolemanitte de olduğu gibi beklenen bir durum olup, ζ -potansiyeli değerlerini pozitiflere kaymıştır. Bu durum iki

değerlikli anyonun elektriksel çift tabakayı sıkıştırmasından dolayı daha düşük ζ -potansiyeli değerlerine ulaşılmasıyla açıklanabilir. $\text{pH} = 2$ 'deki değerler, $\zeta_{\text{Cl}^-} = 15,2$ mV, $\zeta_{\text{SO}_4^{2-}} = -0,06$ mV tur. Bazık bölgede PIn/kolemanit kompozitin ζ -potansiyeli üzerine çeşitli anyonik tuzların etkisi ortama NaOH(aq) ilavesiyle araştırıldığında (Şekil 4.15), ζ -potansiyelinin negatif bölgeye doğru kaydığı ve en yüksek değer olan $\text{pH} = 11$ 'de $\zeta_{\text{Cl}^-} = -1,8$ mV, ve $\zeta_{\text{SO}_4^{2-}} = -20,3$ mV olduğu bulunmuştur. Benzer davranışlar Gümüş ve arkadaşlarının araştırdığı politiyofen/boraks [30] ve Zhao ve arkadaşlarının araştırdığı seramik membranlar için de rapor edilmiştir [107].

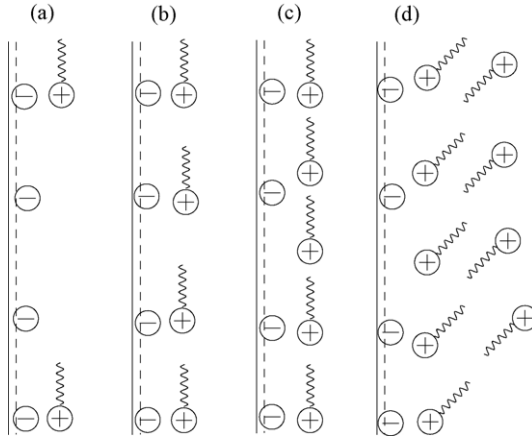
Zeta Potansiyeli Üzerine Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi



Şekil 4.16. Çeşitli yüzey aktif maddelerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi
Numune kolemanit, $c_{\text{Kolemanit}} = 0,1$ g/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 9,2$

Şekil 4.16'da kolemanitin ζ -potansiyeli değerine anyonik (sodyum dodesil sülfat, SDS), katyonik (setiltrimetilamonyum bromür, CTAB) ve iyonik olmayan (Triton-X) yüzey aktif maddelerin etkisi görülmektedir. Kolemanit dispersiyon ortamına eklenen SDS ve CTAB ile ζ -potansiyeli değerlerinin sırasıyla daha negatif ve pozitif değerlere kaydığı gözlenirken Triton-X ilavesiyle ζ -potansiyeli değerinin değişmediği belirlendi.

CTAB'ün hidrofilik baş kısmı (+) yüklü olduğundan kolaylıkla (-) yüklü kolemanit taneciklerin yüzeyine tutunmuş ve diğer CTAB yapılarının hidroforik (alkil grupları) uçları (+) yüklü baş kısımları dışarıda kalacak şekilde kendi aralarında etkileşerek ζ -potansiyelini pozitif değerlere yükseltmişlerdir (Şekil.4.17).



Şekil 4.17. (a) düşük miktarda yüzey aktif madde varlığında, (b) IEP'de, (c) daha fazla yüzey aktif madde varlığında (yüzey aktif madde tek tabaka oluşturduğunda) (d) yüzey aktif madde varlığında ζ -potansiyeli sabitlendiğinde

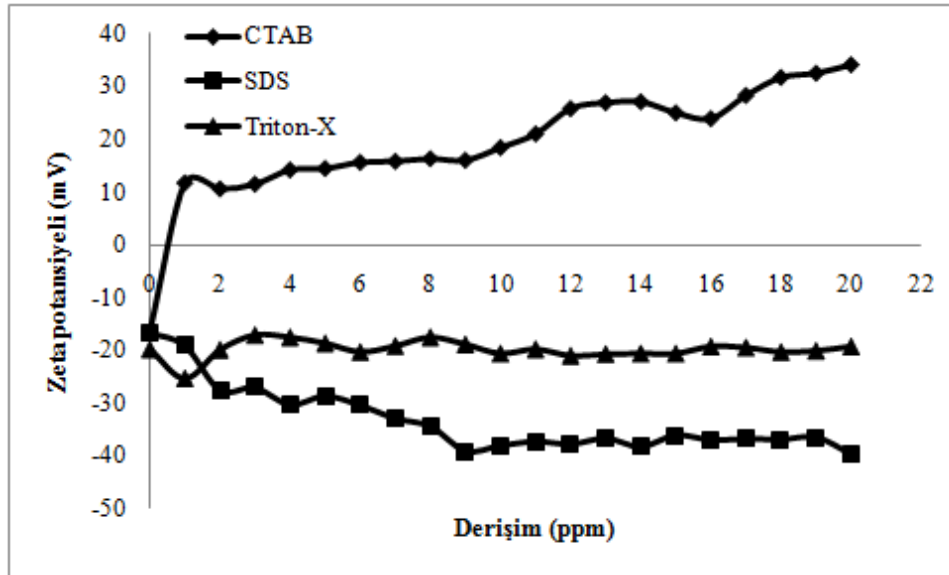
SDS varlığında, SDS'nin yapısındaki (-) yüklü baş kısım, kolemanit taneciklerin yapısındaki Ca^{2+} iyonlarına tutunmuş kuyruk kısmı ise CTAB'daki gibi dışarıda kalmıştır. Daha sonra ilave edilen SDS miktarı arttıkça kuyruk kısımları kendi aralarında etkileşerek (-) yüklü baş kısımları dışarıda kalmış ve ζ -potansiyelini daha negatif değerlere taşımıştır.

En yüksek yüzey aktif madde derişimi olan $c = 20$ ppm değerinde aşağıdaki ζ -potansiyeli değerlerine ulaşıldı: $\zeta_{\text{Başlangıç}} \cong -16$ mV, $\zeta_{\text{CTAB}} = 28,3$ mV, $\zeta_{\text{SDS}} = -24,5$ mV ve $\zeta_{\text{Triton-x}} = -13,5$ mV. Ancak SDS varlığındaki ζ -potansiyeli değişiminin CTAB'daki değişimden az olduğu görülmektedir. Bu durumun SDS'nin CTAB kadar kolemanit tanecikleriyle etkileşmediğinden kaynaklandığı öngörülmüştür.

Uçar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, R801, R825, SDS, Na-oleat yüzey aktif maddeleri kullanılmış ve farklı derişimlerdeki bu maddelerin kolemanitin ζ -potansiyeli üzerine etkisi incelenmiştir. SDS derişiminin artması ile kolemanitin

yüzeyinin daha negatif olduğu ve bu sebepten SDS derişiminin artmasıyla ζ -potansiyelinin daha negatif değerlere ulaştığı rapor edilmiştir [94].

Chotipong ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, yüksek yoğunluklu polietilenin yüzeyi çeşitli yüzey aktif maddeler (dodesil trimetil amonyum bromür, tetradesil trimetil amonyum bromür, hekzadesil trimetil amonyum bromür) kullanılarak araştırılmıştır. Hekzadesil trimetil amonyum bromür yüzey aktif maddesinin derişiminin artması ile ζ -potansiyelinde artış gözlenmiştir [108].



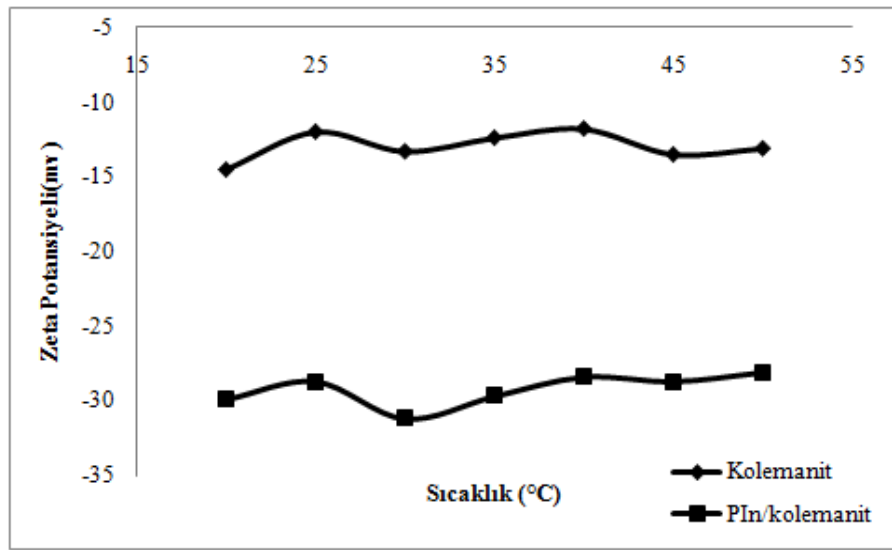
Şekil 4.18. Çeşitli yüzey aktif maddelerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi, numune: PIn/kolemanit kompozit, $c_{\text{PIn/kolemanit}} = 0,1 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 6,81$

Şekil 4.18’de PIn/kolemanit kompozitin ζ -potansiyeli değerine anyonik, katyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin etkisi incelendiğinde kolemanite benzer sonuçlar elde edilmiştir. ζ -potansiyeli değerleri CTAB derişiminin artışı ile artmış, SDS derişiminin artması ile azalmış, Triton-X derişiminin artması ile deneysel hata sınırları içinde sabit kalmıştır.

Burada yüzey aktif maddelerin kuyruk kısımlarının (alkil gruplarının bulunduğu zincirler) polimer zincirleriyle moleküller arası çeşitli etkileşimlerle (van der Waals, dipol-dipol) etkileştiği ve PIn/kolemanit kompozitinin yüzeyine adsorbe olduğu düşünülmektedir. Bu adsorpsiyon sonucunda yüklü baş kısımların dışarıda kalarak

(+) yüklü başa sahip CTAB'ün ζ -potansiyelini pozitif değerlere, (-) yüklü başa sahip SDS'nin ζ -potansiyelini daha negatif değerlere taşıdığı önerilmektedir. En yüksek yüzey aktif madde derişimi olan $c = 20$ ppm değerinde aşağıdaki ζ -potansiyeli değerlerine ulaşıldı: $\zeta_{\text{iyonsuz}} = -16,5$ mV, $\zeta_{\text{CTAB}} = +34,2$ mV, $\zeta_{\text{SDS}} = -39,7$ mV ve $\zeta_{\text{Triton-x}} = -20,3$ mV.

Zeta Potansiyeli Üzerine Sıcaklık Etkisi



Şekil 4.19. Sıcaklığın ζ -potansiyeli üzerine etkisi

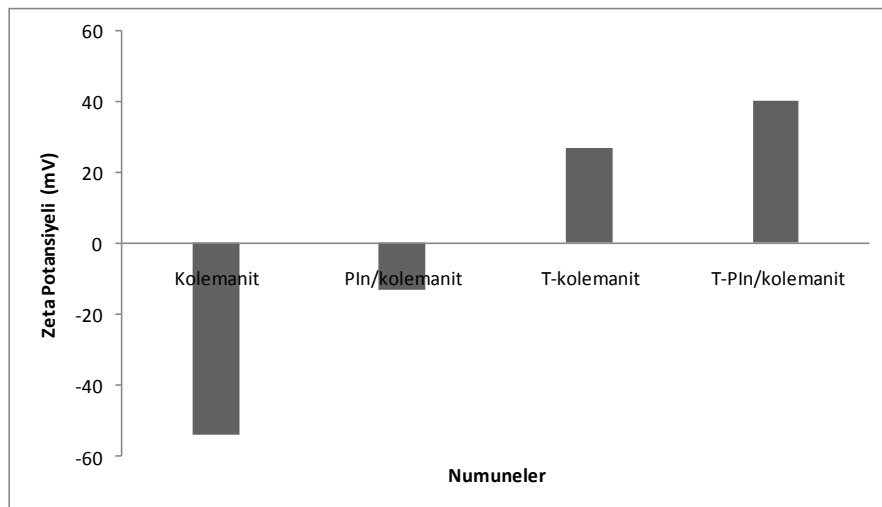
Sıcaklık; viskozite, dielektrik sabiti ve iyon adsorpsiyonu gibi çeşitli parametreler yanında ζ -potansiyeli değerini de etkileyebilir. Sıcaklık artışı ile ortamın viskozitesindeki azalmadan dolayı elektriksel çift tabaka kalınlığı azalır ve bu da dağılan taneciklerin kolloidal kararlılığını düşürür. Ayrıca sıcaklık ortam ve iyonlaşmış gruplar arasındaki dengeyi de değiştirebilir.

Fakat Kolemanit ve PIn/kolemanit dispersiyonların ζ -potansiyeli değerlerine bakıldığında sıcaklık ile belirgin bir değişim gözlenmemektedir (Şekil 4.19). Eşitlik 3.4'e göre ζ -potansiyelinin viskozite ile doğru dielektrik sabiti ile ters orantılıdır. Çalışılan örnekler için sıcaklık artışıyla viskozite/dielektrik sabiti oranında pek bir değişim olmaması ζ -potansiyeli değerlerinin de değişmemesine neden olmuştur.

Benzer şekilde Güzel ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, PIn'de ζ -potansiyel değerinin sıcaklıkla belirgin bir şekilde değişmediği rapor edilmiştir [29].

Susuz Ortamda Zeta Potansiyeli ölçümü sonuçları

Bu çalışmada kullanılan malzemelerden SO içinde ER akışkanlar hazırlanması amaçlanmıştır. ER akışkanlarda dispersiyon ortamı olarak yalıtkan yağlar kullanıldığından, taneciklerin bu tür apolar ortamlardaki ζ -potansiyeli değerleri de önem taşımaktadır. Ancak bu tür susuz ortamlarda iyon adsorpsiyonu söz konusu olamayacağından ζ -potansiyelini belirleyen elektroforetik mobilitenin doğrudan ortamda dağılan taneciklerin boyutları ile alakalı olacağı düşünülmektedir. Şekil 4.20'de numunelerin SO ($\eta = 0,05 \text{ Pa s}$) içinde hazırlanan süspansiyonların ζ -potansiyeli sonuçları incelendiğinde kolemanit ve PIn/kolemanit süspansiyonları negatif, T-kolemanit ve T-PIn/kolemanit süspansiyonları pozitif değerlerde çıkmıştır. PIn/kolemanit'in ζ -potansiyeli değerlerinin negatif çıkması, polimerin etrafını saran $[\text{FeCl}_4]^-$ anyonlarından kaynaklanmaktadır. En negatif ζ -potansiyel değeri, tanecik boyutu en küçük olan ($1,2 \mu\text{m}$) kolemanitte gözlenmiştir ($\zeta = -54,1 \text{ mV}$). Diğer numunelerin ζ -potansiyel değerlerinin ise -13 ila 40 mV aralığında değiştiği belirlenmiştir.



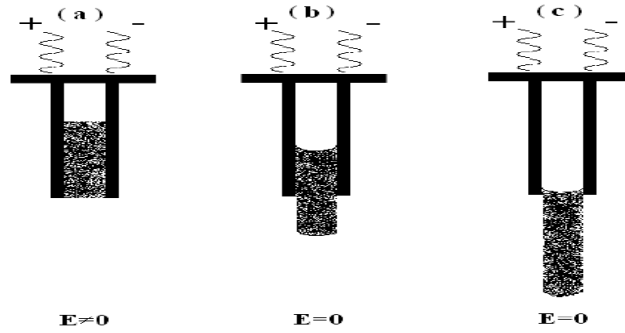
Şekil 4.20. Numunelerin silikon yağı ortamında ζ -potansiyeli değerleri

4.10. Elektoreolojik Ölçümler

Paralel plaka elektrotlarda ve elektoreometrede yapılan ölçümlerin tamamı en az iki kere tekrar edilmiştir. Elektoreometrede verilen değerler ise cihazın her bir ölçüm için topladığı yaklaşık 100 adet verinin ortalamasıdır.

4.10.1. Süspansiyonların eşik enerjilerinin belirlenmesi

Silikon yağı içinde çeşitli hacim kesirlerinde hazırlanan süspansiyonların çeşitli elektrik alan kuvvetleri (E) altındaki akış ölçümleri Şekil 4.21’de şematik olarak gösterilen paralel levha pirinç elektrotlar arasında oda sıcaklığında gerçekleştirildi.



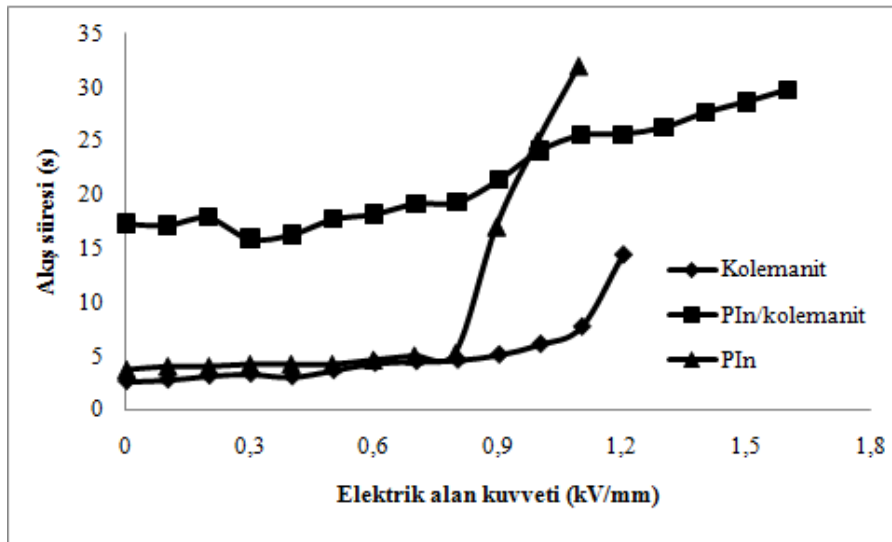
Şekil 4.21. Paralel plaka levha elektrotlar arasında ER akışkanının durumu: (a) Elektrik alanı uygulandığında, (b) ve (c) elektrik alanı kaldırıldığında

Elektrotlar arasına E uygulandığında (a durumu), akışkan katımsı bir hal almakta ve Newtonian olmayan bir reolojik davranış sergilemekte; E uzaklaştırıldığında ise (b ve c durumu) akışkan Newton yasasına uygun olarak yerçekimi kuvveti etkisi altında elektrotlar arasından akmaktadır. ER akışkanlarda gözlenen bu dönüşüm milisaniye gibi çok kısa sürede ve tersinir olarak gerçekleşebilmektedir.

Bu çalışmada akış süresi üzerine malzeme türünün etkisini araştırmak amacıyla $\phi = \%25$ sabit hacim kesrinde kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit ile SO ortamında hazırlanan süspansiyonların E varlığında ölçülen akış süreleri Şekil 4.22’de verildi. Düşük E değerlerinde akış süreleri çok düşük artışlar gösterirken, E ’nin artmasıyla akış süresinde de artış gözlenmiştir. Kolemanit/SO sistemi için $E = 1,1$ kV/mm’de eşik enerjisi (E_t) gözlenmiş, 1,2 kV/mm de ise 14,4 s’den sonra süspansiyonun

elektrotlar arasında oluşturduğu köprüden dolayı akış kesilmiş ve belirtilen E varlığında daha uzun süre beklemelerde akış gerçekleşmemiştir.

PIn/SO sisteminin akış süreleri, kolemanit/SO sistemine benzer şekilde artan E ile artış göstermiş ve $E_{(PIn/SO)} = 0,75$ kV/mm olarak belirlenmiştir. PIn/kolemanit/SO sisteminde artan E ile artış gözlenmiş ancak uygulanan E değeri sınırları içinde eşik enerjisi tespit edilememiştir. Kolemanit/SO, PIn/kolemanit/SO sistemlerinin akış süreleri karşılaştırıldığında kompozitin akış sürelerinin daha yüksek olduğu Şekil 4.22'den görülmektedir. Bu durum numunelerin yoğunlukları ile de uyum içindedir ($\rho_{PIn/kolemanit}(0,72 \text{ gcm}^{-3}) < \rho_{PIn}(1,02 \text{ gcm}^{-3}) < \rho_{kolemanit}(1,69 \text{ gcm}^{-3})$, (Bkz. Çizelge 4.7)

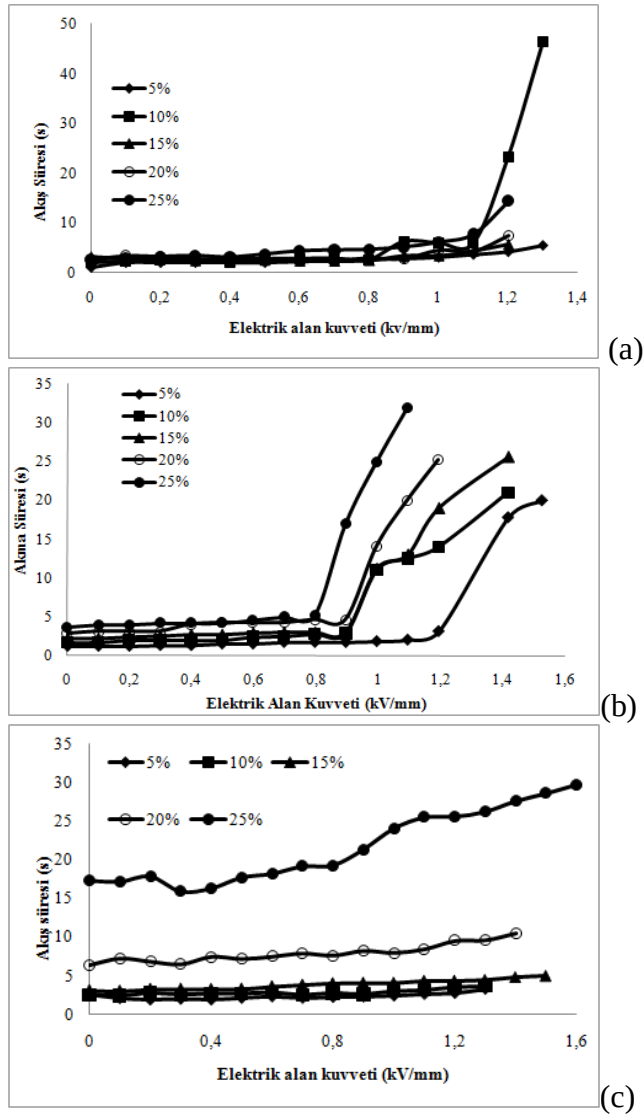


Şekil 4.22. Süspansiyonların elektrik alan kuvveti ile akış sürelerinin değişimi
 $\varphi = \%25$

Süspansiyon hacim kesrinin akış süresi üzerine etkisini araştırmak amacıyla kolemanit/SO, PIn/SO ve PIn/kolemanit/SO sistemlerinin çeşitli hacim kesirleriyle ($\varphi = \%5, 10, 15, 20, 25$) çalışıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.23(a-c)'de verildi.

Şekil 4.23(a)'da görüldüğü gibi kolemanit/SO sisteminde sabit E' de φ arttıkça süspansiyonların akış sürelerinin arttığı belirlendi. Bu da süspansiyonların φ değeri arttıkça asılı taneciklerin E etkisi ile daha güçlü polarize olabilmeleri ve E indüklenmiş polarizasyon göstermelerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.23(b)'de PIn süspansiyonlarında görüldüğü gibi sabit E 'de φ arttıkça süspansiyonların akış sürelerinin arttığı belirlendi. Bu da süspansiyonların φ değeri arttıkça asılı taneciklerin E etkisi ile daha güçlü polarize olabilmeleri ve E indüklenmiş polarizasyon göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Düşük E değerlerinde akış süreleri çok düşük artışlar gösterirken, belirli bir E_t değerinden sonra akış süresi keskin bir şekilde artış sergilemektedir. Hacim kesri artışı ile eşik enerjilerinin şu şekilde değiştiği tespit edilmiştir: $E_{t(\varphi=25)} < E_{t(\varphi=20)} < E_{t(\varphi=15)} < E_{t(\varphi=10)} < E_{t(\varphi=5)}$. PIn/SO süspansiyonda φ arttıkça, E_t değerlerinin beklenildiği şekilde daha küçük E kuvvetlerine kaydığı belirlendi.



Şekil 4.23. (a) Kolemanit/SO (b) PIn/SO (c) PIn/kolemanit/SO sistemlerinde akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi, $\varphi = \%5-25$

Şekil 4.23(c)'de PIn/kolemanit/SO sisteminin hiçbir hacim kesrinde eşik enerjisi görülmemiştir. Bunun nedenin daha sonraki bölümlerde de açıklanacağı gibi PIn/kolemanit/SO süspansiyon sisteminin E varlığında viskozitesinin azalması yani negatif ER etki göstermesi olduğu düşünülmektedir [45]. Derişim arttıkça akış süresinin artması polimer zincirlerinin kendi aralarındaki moleküller arası etkileşimler sonucu birbirini tutması ve polimer zincirleri arasındaki dolaşıklıkla kaynaklanmakta olduğu önerilmektedir.

4.10.2. Elektoreometre ile yapılan elektoreolojik ölçümler

Thermo-Haake RS600 elektoreometre ile öncelikle kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO sistemlerin çeşitli parametreler değiştirilerek ER aktiviteleri araştırıldı, PIn/SO sistemi için daha önce laboratuvarımızda tamamlanmış olan çalışmaya [29] atıfta bulunuldu. Elde edilen sonuçlar sırasıyla aşağıda tartışıldı.

Yüzey aktif madde olmadan yapılan deneyler

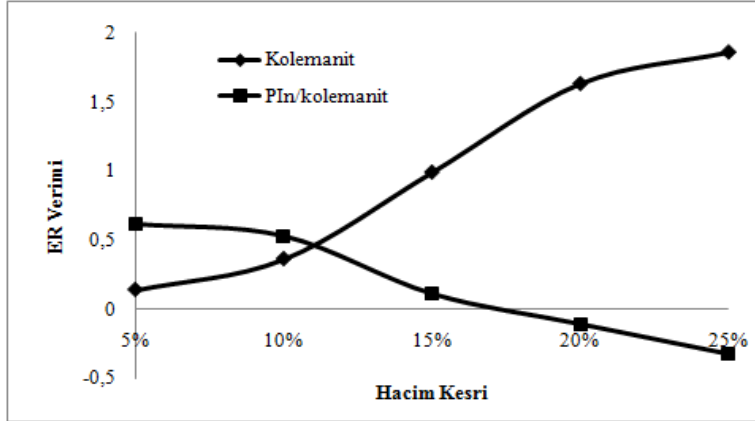
- *Hacim Kesrinin ER Verimi Üzerine Etkisi*

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 sebep olur [62].

$$ER_{verimi} = \frac{\eta_{E \neq 0} - \eta_{E=0}}{\eta_{E=0}} \quad (4.4)$$

ER verimini belirlemek amacıyla beş farklı hacim kesrinde ($\phi = \%5, 10, 15, 20, 25$) hazırlanan kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO süspansiyonları sabit koşullarda incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.24'te verildi. Kolemanit/SO süspansiyonların maksimum ER verimi $\phi = 25\%$ hacim kesrinde 1,85 değerlerine ulaşırken, PIn/kolemanit/SO süspansiyonlarında artan hacim kesriyle ER veriminin düştüğü gözlenmiştir. PIn/kolemanit kompozitin viskozitesinin, E varlığında azaldığı belirlendi ve sistemin Negatif ER etki gösterdiği sonucuna varıldı. Bunun sebebi önceki bölümlerde açıklanmış olan SO içinde dağılmış olan kompozit taneciklerin

quink dönmesi göstermesi ve elektrotlar arasında güçlü polarize yapılar oluşmasına müsaade etmemesidir [45].



Şekil 4.24. ER verimi üzerine hacim kesrinin etkisi, $E = 1,5 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Kimura ve arkadaşları üretilen-modifiye polipropilen glikol/dimetil siloksan blendde bileşim değişiminin ER aktivite üzerine etkisini araştırmışlar ve negatif ER rapor etmişlerdir. Çalışmada ER etkinin kuvvetinin (F_{ER}) Eşitlik 4.5'e göre hesaplanmıştır ve $F_{ER} > 1$ ise pozitif ER etki, $F_{ER} < 1$ ise negatif ER etki gözlemlendiği rapor edilmiştir [48].

$$F_{ER} = \frac{\eta_E}{\eta_0} \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte, η_E : elektrik alan varlığındaki viskozite, η_0 : elektrik alan yokken viskoziteyi göstermektedir. Bu eşitliğe göre hesaplanan kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO sistemlerin F_{ER} sonuçları Çizelge 4.9'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO için F_{ER} değerleri ($\varphi = 25\%$)

$E(\text{kV/mm}) \rightarrow$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
F_{ER} (Kolemanit)	1,78	2,66	2,86	2,76	1,90	1,76	1,42
F_{ER} (PIn/kolemanit)	1,01	0,76	0,68	0,78	0,45	0,28	0,38

PIn/kolemanit kompozite ait değerler incelendiğinde $E=0,5 \text{ kV/mm}$ 'nin üzerindeki bütün E değerlerinde $F_{ER} < 1$ olduğu için PIn/kolemanit/SO sisteminin negatif ER davranışı sergilediği söylenebilir.

- *Elektrik alan kuvvetinin viskozitesi üzerine etkisi*

Bir ER akışkan yüksek E altında elektrostatik çekme kuvvetlerinin etkisi ile zincir yapısı oluşturur ve tanecikler kendi arasında polarlanır. Bununla beraber ER akışkanda diğer kuvvetler de oluşmaya başlar: viskoz (hareketli) fazdaki taneciklerin hidrodinamik kuvvetleri, süspansiyonda ısı hareketliliği sağlayan Brown hareketleri, kısa süreli oluşan elektrostatik itme kuvvetleri ya da sterik etkileşimler, ortamda bulunabilen polar bir sıvı ya da yüzey aktif maddenin adezyon kuvvetleri, van der Waals çekme ve elektrostatik itme kuvvetleri gibi [45]. ER süspansiyonların yapısı ve ER aktivitelerinin derecesi, bütün bu kuvvetlerin birbiriyle yarışmasına bağlıdır. Viskozitenin hacim kesri ile yükselme eğilimi parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Elektrik alan kuvveti ile polarizasyon kuvvetleri (F_p) arasındaki bağıntı şu şekilde verilmektedir [110].

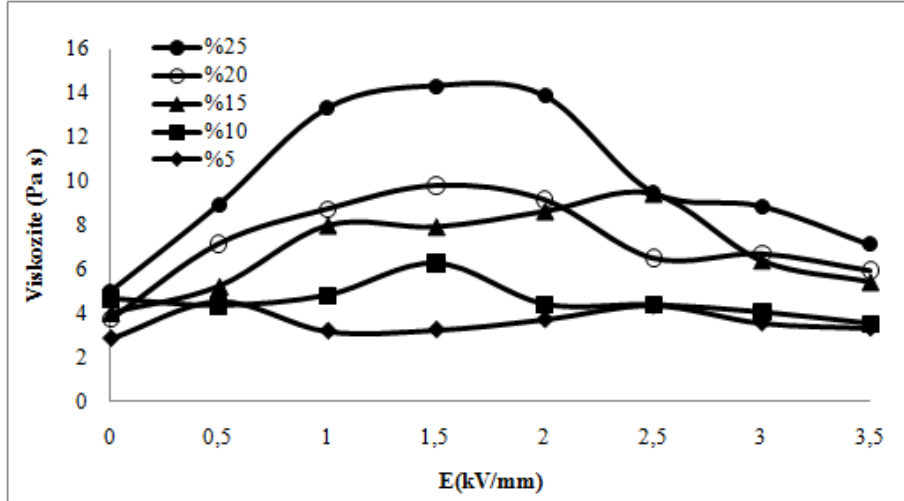
$$F_p = \frac{\varepsilon_2 r^6 E^2}{h^4} \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte ε_2 = taneciklerin dielektrik sabiti, r = tanecik yarıçapı, h = tanecikler arası mesafe olarak tanımlanır.

Bu eşitliğe göre parçacıklar arası mesafenin azalması ile parçacıklar arası polarizasyon kuvvetleri artmakta buna bağlı olarak da elektrik alan viskozitede (η_E) artış görülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda E altında tanecikler arası etkileşimin artması sonucu, tanecik hacim kesri ile lineer [111] veya parabolik [112] olarak sürekli artan bir kayma gerilimi ya da viskozite eğrisi elde edildiği rapor edilmiştir.

Kolemanitten $\varphi = \%5\text{--}\%25$ hacim kesrinde SO içinde hazırlanan süspansiyonların viskozitesine E ve φ 'nin etkisi incelendi. Deneyler sonucunda elde edilen verilerden (Şekil 4.25) görüldüğü gibi kolemanit/SO süspansiyon sistemi için hem φ artışı hem de E artışı ile η_E 'de deneysel hata sınırları içinde belirli E ve φ değerlerine kadar artışlar, ardından ise azalışlar gözlemlendi.

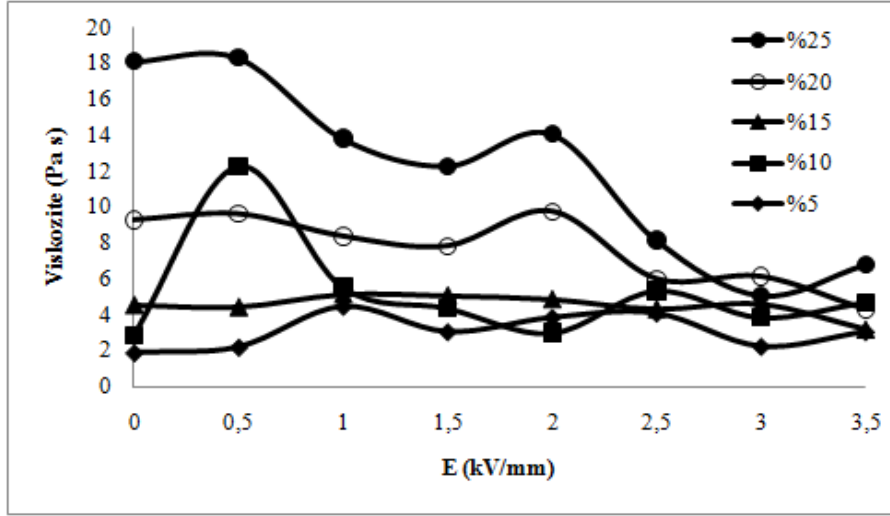
Literatüre göre, Freg ve arkadaşları ZnO nano-iplik/SO sisteminin ER davranışlarını incelemişler ve beklenenin aksine artan E ile taneciklerin elektrotlara göçtüğünü ve bunun sonucunda da η_E 'nin düştüğünü, negatif ER etki gözlemlendiğini rapor etmişlerdir [41].



Şekil 4.25. Viskozitenin elektrik alan kuvveti ile değişimi, numune: kolemanit/SO, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Şekil 4.26'da PIn/kolemanit/SO sistemi için $\varphi = \%5\text{--}\%25$ hacim kesirlerine sahip süspansiyonlarının viskoziteleri üzerine E 'nin etkisi görülmektedir. Düşük φ değerlerinde E artışı ile η_E az bir miktar artarken, yüksek φ değerlerinde azalmış ve negatif ER göstermiştir. Literatürde negatif ER etki gösteren PMMA/SO [42] ve Teflon/SO [43] sistemlerinde E arttıkça η_E değerlerinde azalış ve negatif ER rapor edilmiştir.

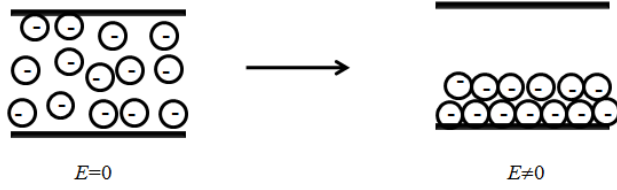
η_E büyük ölçüde süspansiyon içindeki taneciklerin akış özelliklerinden ve kutuplanabilirliklerinden etkilenir. E ve φ 'nin artmasına rağmen η_E 'deki azalma negatif ER aktivite olup bu etki iki sebeple ortaya çıkabilmektedir:



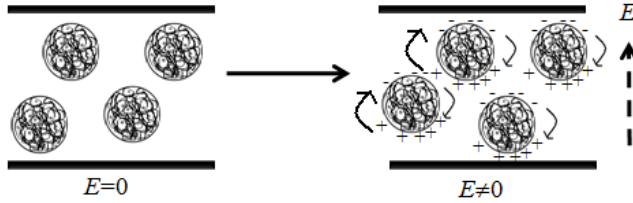
Şekil 4.26. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi, Numune: PIn/kolemanit/SO, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

(i) *Dağılan fazdaki taneciklerin göçü:* (a) (+) ve (-) yüklerin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda, dağılan fazdaki tanecikler elektroforetik etki nedeniyle reometrenin alt ve üst elektrotlarına göç edebilir ve faz ayrımı oluşarak tanecikler arasındaki bağlantı (köprü oluşumu) kesilebilir (Şekil 2.5a). (b) süspansiyonda dağılan fazdaki taneciklerin aynı yüklü olduğu durumda yine elektroforetik mobilite nedeniyle reometrenin tek bir elektroduna taneciklerin göç etmesiyle köprü oluşumu kesilebilir (Şekil 2.5b).

(ii) *Quinck dönmesi:* bu durumda, E altında dağılan fazdaki tanecikler elektrotlar arasında polarize olur. Polarizasyonun ardından, dispersiyon ortamındaki yükler dağılan fazdaki taneciklerin yüzeyine birikir. Taneciklerin üst ve alt elektrotlara yakın olan en dış yüzeyleri üst ve alt elektrotlarla aynı yüke sahip olur ve bu da elektrostatik itme kuvvetlerinin baskın hale gelmesine, taneciklerin kendi etraflarında dönmesine ve dispersiyonda koloidal kararsızlığa yol açar. Bu dönme nedeniyle dağılan fazdaki tanecikler arası çekici etkileşim kuvvetleri zayıflar, tanecikler etrafında dışarıdan uygulanan elektrik alana zıt bir elektrik alan oluşur ve dispersiyon sisteminde zincir yapısı oluşturamayıp negatif ER'ye neden olur. (Şekil 4.28) [45].



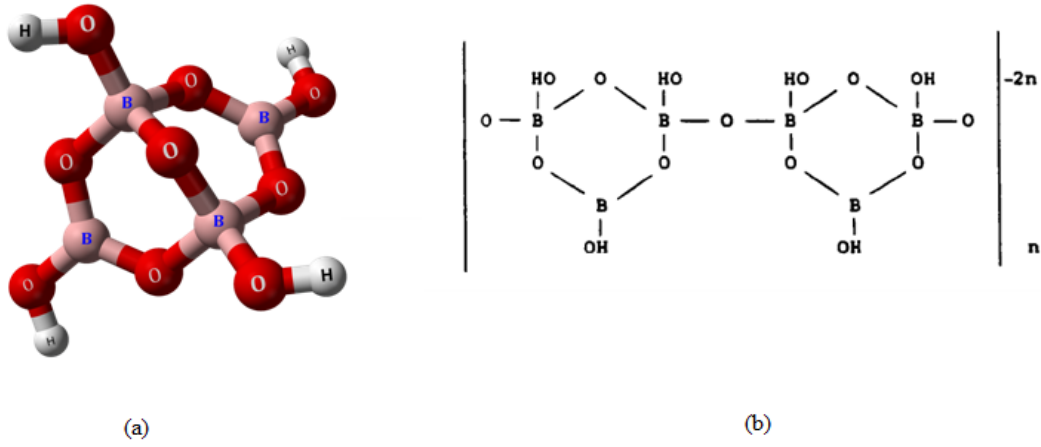
Şekil 4.27. Kolemanit/SO süspansiyon sisteminde taneciklerin elektrotlara göçü



Şekil 4.28. PIn/kolemanit kompozit taneciklerinde Quinck dönmesinin şematik gösterimi

Bu bilgiler ışığında kolemanit/SO dispersiyon sisteminin Şekil 4.27’de gösterildiği şekilde büyük oranda elektrotlara göç ederek ve PIn/kolemanit/SO dispersiyon sisteminin ise quinck dönmesi [45] göstererek negatif ER aktivite gösterdiği sonucuna varıldı.

Literatürde kolemanit/SO sisteminin aksine, boraks/SO sisteminin pozitif ER aktivite gösterdiği rapor edilmiştir [31]. Bu durumun kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) moleküllerinin kristal yapılarının ve kristal suyu sayılarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Boraks molekülünün bisiklik halkadan oluşmakta olduğu Şekil 4.29 (a)’dan görülmektedir. Kolemanit (Şekil 4.29b) ise $-\text{B}-\text{O}-\text{B}-$ sigma bağları ile birbirine bağlı hekzagonal halkalardan oluşmaktadır. Kolemanit molekül yapısının sigma bağlarına sahip olması, bu bağlar etrafında dönebilmesini sağlamakta ve bu dönme, uygulanan E etkisi ile beklenen polarizasyon-zorlanmış zincir yapılarının elektrotlar arasında oluşamamasına ve kolemanit taneciklerinin bir elektrotta birikmesine sebep olmaktadır. Boraks ise molekül yapısı nedeniyle E etkisi ile elektrotlar arasında daha kuvvetli polarizasyon-zorlanmış zincir yapıları oluşturabilmektedir. Ayrıca yapısında bulunan 10 mol kristal suyu da boraksa doğal promoter etkisi yapmış olabilir.



Şekil 4. 29. (a) Boraksın, (b) kolemanitin molekül yapıları

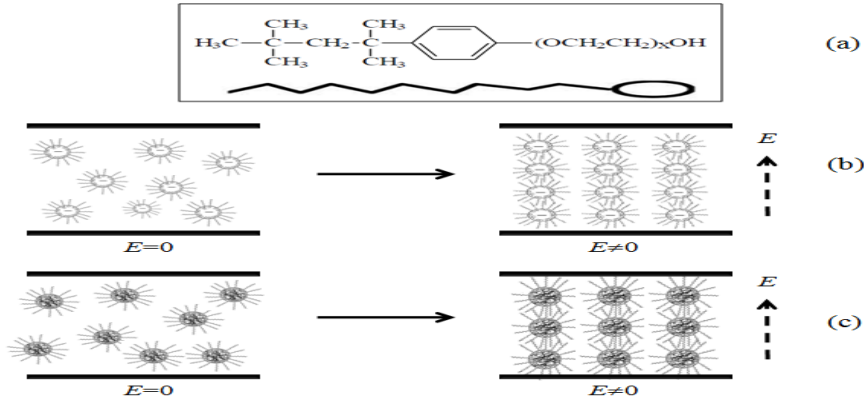
Kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO sistemlerinden yukarıda yapılan deneyler sonucunda beklenen pozitif ER aktiviteler ($F_{ER} > 1$) gözlenemeyince çeşitli yüzey aktif maddeler (anyonik, katyonik, iyonik olmayan) süspansiyonlara eklenerek yüksek pozitif ER aktivite elde edilmeye çalışıldı. Ön denemelerde bunlardan en yüksek pozitif ER aktiviteye iyonik olmayan Triton-X katkılama ile ulaşıldığından tüm deneyler %5 (m/m) Triton-X içeren süspansiyonlar ile tekrarlandı. Tez içinde Triton-X yüzey aktif madde içeren numunelerin kodlamaları T-kolemanit ve T-PIn/kolemanit olarak kullanıldı.

Belirli bir E değerine kadar Pozitif ER davranış gösteren Kolemanit/SO ve tüm E değerlerinde negatif ER davranışı göstermiş olan PIn/kolemanit/SO sistemlerinin, katyonik (CTAB), anyonik (SDS) ve iyonik olmayan (Triton-X) yüzey aktif maddeler varlığında ER davranışları incelendi. %5 (m/m) CTAB ve SDS varlığında kayma gerilimi değerlerinde kayda değer değişimler elde edilemedi. Bunun nedeni katı olan bu iki yüzey aktif maddenin SO içinde çözünememiş ve dolayısıyla dağılan fazdaki taneciklerin yüzeyini yeterince modifiye edememiş olmasıdır. CTAB ve SDS katkılı malzemelerden elde edilen kayma gerilimi-elektrik alan kuvveti grafikleri Ek 3'de verildi.

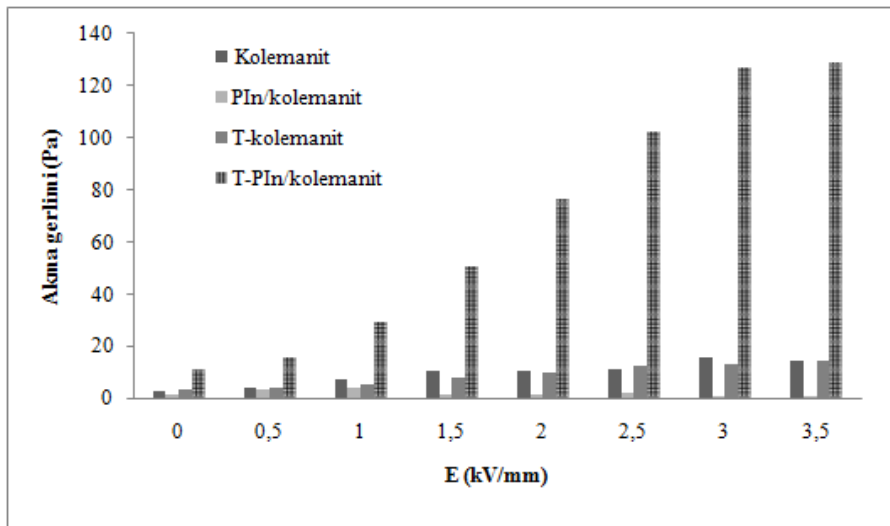
%5 (m/m) Triton-X yüzey aktif madde katkılanarak hazırlanan kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO süspansiyonların ($\phi = \%15$) akma gerilimi- E grafiği Şekil 4.31’da verildi.

Fiziksel olarak katı olan CTAB ve SDS yüzey aktif maddelerin aksine, sıvı olan Triton-X yüzey aktif maddesi malzemelere eklendiğinde akma geriliminde (τ_y) başlangıç değerleri ile kıyaslandığında çok büyük artışlar kaydedildi. Triton-X katkılamanın malzemelerin pozitif ER değerlerinde yol açtığı artışlar $E = 3,5 \text{ kV/mm}$ ’de akma gerilimi değeri kıyaslanarak hesaplanmış ve aşağıdaki veriler elde edilmiştir: $\tau_{y(T-PIn/kolemanit)} 129 \text{ Pa} > \tau_{y(T-kolemanit)} 15 \text{ Pa} > \tau_{y(kolemanit)} 14 \text{ Pa} > \tau_{y(PIn/kolemanit)} 0,4 \text{ Pa}$.

Triton-X yüzey aktif madde katkılanmamış ve katkılanmış PIn/kolemanit/SO süspansiyon sistemleri karşılaştırıldığında yaklaşık 12 katlık bir akma gerilimi artışı gerçekleştirildi. Bu durum Triton-X’in reometrenin plakaları arasında dağılan fazdaki tanecikler arasındaki topaklanmalara yol açan yüzey gerilimini azaltarak tanecikleri köprüler oluşturarak lif yapısına götürdüğü ve akma gerilimini arttığı şeklinde yorumlanmıştır. Yüzey aktif madde katkılama ile hem kolemanit/SO hem de PIn/kolemanit/SO sistemleri negatif ER davranışından, hedeflenen Bingham türü Newtonian olmayan pozitif ER davranış gösterir hale dönüşmüştür. Bu dönüşüm Bölüm 2.5.2’de verilen su/yüzey aktif madde köprü mekanizması ile de uyum halinde olup Şekil 4.30’da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.30. (a) Triton-X yapısı, (b) T-kolemanit/SO ve (c) T-PIn/kolemanit/SO sistemleri için tanecikler arası yüzey aktif madde köprüsü oluşumunun şematik gösterimi



Şekil 4.31. Akma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi. $\phi = \%15$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

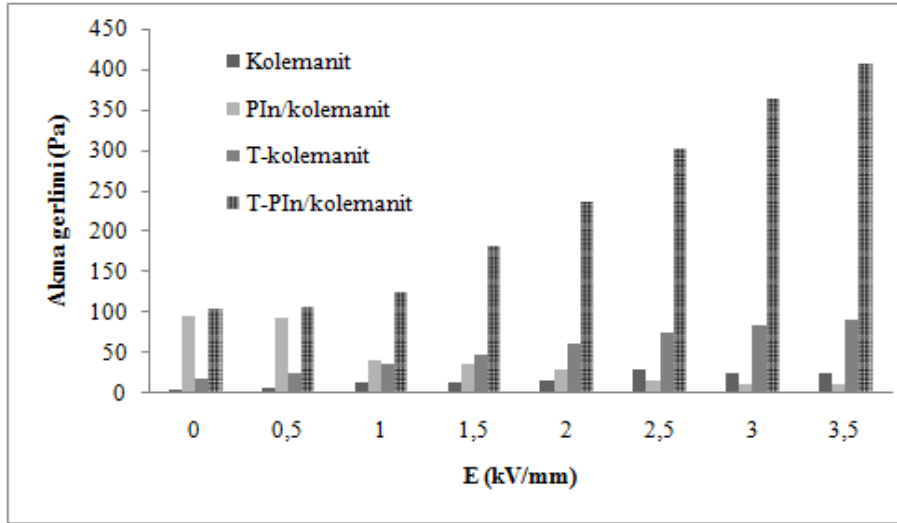
Literatürde yapılan bir çalışmada, Avicel 101(selüloz)/SO ve Avicel 102(selüloz)/SO sistemleri pozitif ER etki gösterirken, goethite/SO sisteminin negatif ER etki gösterdiği rapor edilmiştir. Bunun üzerine goethite/SO sistemine Aerosol (silika nanoparçacıkları) yüzey aktif maddesi ilave edilerek hazırlanan yeni süspansiyonda, Aerosol nanoparçacıkların, goethite tanecikleri arasında köprü oluşturması sayesinde, goethite/SO sisteminin akma geriliminin arttığı ve Aerosol-goethite/SO sisteminin pozitif ER davranış göstermeye başladığı rapor edilmiştir [39].

Elektrik alan viskozitesinde (η_E) $\phi = \%15$ 'e göre daha fazla düşüş gösteren $\phi = \%25$ 'lik PIn/kolemanit kompozit süspansiyonuna Triton-X yüzey aktif maddesi ilavesi ($\%5$ m/m) yapılmış ve elde edilen E - τ_y değerleri Şekil. 4.32'de verilmiştir.

$\phi = \%25$ hacim kesrine sahip numunelerde de Triton-X yüzey aktif madde katkılanmanın malzemelerin ER davranışları üzerinde etkin olduğu gözlenmiş ve $E = 3,5$ kV/mm'de akma gerilimi değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır: $\tau_{y(T-PIn/kolemanit)} 408 \text{ Pa} > \tau_{y(T-kolemanit)} 91 \text{ Pa} > \tau_{y(kolemanit)} 25 \text{ Pa} > \tau_{y(PIn/kolemanit)} 10 \text{ Pa}$. Triton-X yüzey aktif madde katkılanmamış ve katkılanmış PIn/kolemanit/SO süspansiyon sistemleri karşılaştırıldığında yaklaşık 41 katlık bir akma gerilimi artışının gerçekleştiği bulunmuştur. Yüzey aktif maddenin taneciklerle etkileşerek tanecikler arasındaki yüzey gerilimini beklenildiği şekilde azalttığı ve taneciklerin bir araya gelerek topaklanmalarının önüne geçtiği ve E 'nin de etkisi ile reometrenin plakaları arasında lif yapısı oluşumuna zorladığı sonucuna varılmıştır. Triton-X yüzey aktif maddesinin kolemanit taneciklerine göre PIn/kolemanit tanecikleriyle daha fazla etkileştiği belirlenmiştir.

Akma gerilimindeki bu yüksek artış sebebiyle, bundan sonraki çalışmalarda $\phi = \%25$ hacim kesrinde olan kolemanit/SO, PIn/kolemanit/SO, T-kolemanit/SO ve T-PIn/kolemanit/SO sistemleri ile deneylere devam edilmiştir.

Literatürde yüzey aktif maddenin yapıya ya da sisteme girmesiyle sistemlerin ER aktivitesinin arttığı rapor edilmiştir [54,113]. See tarafından yapılan teorik bir çalışmada, su/yüzey aktif madde köprü modeli *düzeltilmiş yüzey modeli* ve *engebeli yüzey modeli* olmak üzere iki model ile açıklanmıştır. Düzeltilmiş yüzey modelinin, su ve elektrik alan nedeniyle oluşan viskozite varyasyonlarını açıklamada yetersiz kalmakta olduğu ve engebeli yüzey modelinde mikroskopik su köprülerinin neden olduğu kohezif kapiller gücün, iki tanecik arasındaki köprülerin sayısına bağlı olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 4.32. Akma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi $\varphi = \%25$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Literatürde, Lee ve arkadaşları iyonik olmayan yüzey aktif madde (Span20, Span80, Span85) varlığında polianilin/SO süspansiyon sisteminin ER özelliklerini incelemişler ve farklı yüzey aktif madde derişimi ile farklı akma gerilimi değerleri elde edildiğini, akma gerilimindeki artışın nedenin ise yüzey aktif maddenin tanecikler arasında köprü oluşturmamasından kaynakladığını rapor etmişlerdir [114].

Kim ve arkadaşları üç farklı iyonik olmayan yüzey aktif maddenin (Brij ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$), GMO(gliserol monooleat), GTO(gliserol trioleat)) alumina/SO süspansiyon sisteminin ER aktivitesi üzerine etkisini incelemişler ve yüzey aktif madde derişiminin artmasıyla akma geriliminin bir noktaya kadar arttığını, bir maksimum değere ulaştıktan sonra yüzey aktif madde derişiminin daha fazla artmasıyla da akma gerilimi değerinin azaldığını ve akma gerilimindeki bu artışın tanecikler arasındaki polarizasyonun artmasından kaynaklandığını rapor etmişlerdir [115].

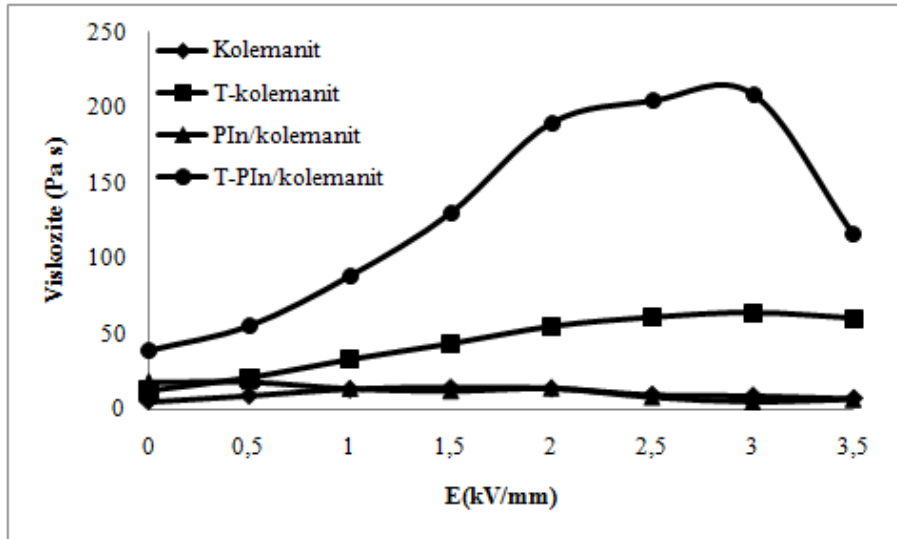
Yüzey aktif madde varlığında yapılan ER çalışmaları

- *Elektrik alan kuvvetinin viskoziteye etkisi*

ER akışkanlar için yüksek akma gerilimi, çalışma sıcaklığı aralığının geniş olması, E yokluğunda düşük viskoziteye, E varlığında yüksek viskoziteye ve yüksek kolloidal kararlılığa sahip olmak endüstriyel kullanım alanları açısından önemlidir. Bu tip

sorunları aşmak için ER süspansiyonlar hazırlanırken dağılan fazdaki taneciklerin polarlanabilirliklerini artıran malzemeler (promoter) ya da yüzey aktif maddeler ilave edilir. Yüzey aktif maddeler kolloidal kararlılığın artırılmasında ve ER etkinin geliştirilmesinde önemli rol oynar.

Şekil 4.33’de Kolemanit/SO, PIn/kolemanit/SO, T-kolemanit/SO ve T-PIn/kolemanit/SO sistemlerin viskozitelerinin E ile değişimi verilmiştir. E ’nin artmasıyla, kolemanit/SO sisteminin $E = 1,5$ kV/mm’den sonra ve PIn/kolemanit/SO sisteminin ise tüm E değerlerinde η_E değerinin azaldığı ve sonuçta negatif ER davranış sergilediği gözlemlendi. Triton-X yüzey aktif madde katkılanmış T-kolemanit/SO ve T-PIn/kolemanit/SO sistemlerinin η_E değerlerinin ise artan E ile arttığı ancak T-PIn/kolemanit/SO sisteminde $E = 3,0$ kV/mm’den sonra azalma olduğu gözlemlenmiştir. Yukarıdaki bölümde de açıklandığı üzere, kolemanitin bu davranışı E kuvvetinde taneciklerin elektrotlara göç etmesinden ve PIn/kolemanit kompozitin bu davranışları ise Quinck dönmesinden kaynaklanmakta ve sonuçta sistemi negatif ER özelliğe götürmektedir.



Şekil 4.33. Yüzey aktif madde varlığında viskozite üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi $\phi = \%25$, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

T-kolemanit/SO numunesi için, ortama eklenen yüzey aktif madde taneciklerle ikincil kuvvetlerle etkileşerek elektrik alan varlığında taneciklerin göçünü

engellediği ve plaklar arası zincir yapının oluşmasını kolaylaştırdığı söylenebilir. Bu durum Şekil 4.34'te kolaylıkla görülebilmektedir.



(a)

(b)

(c)

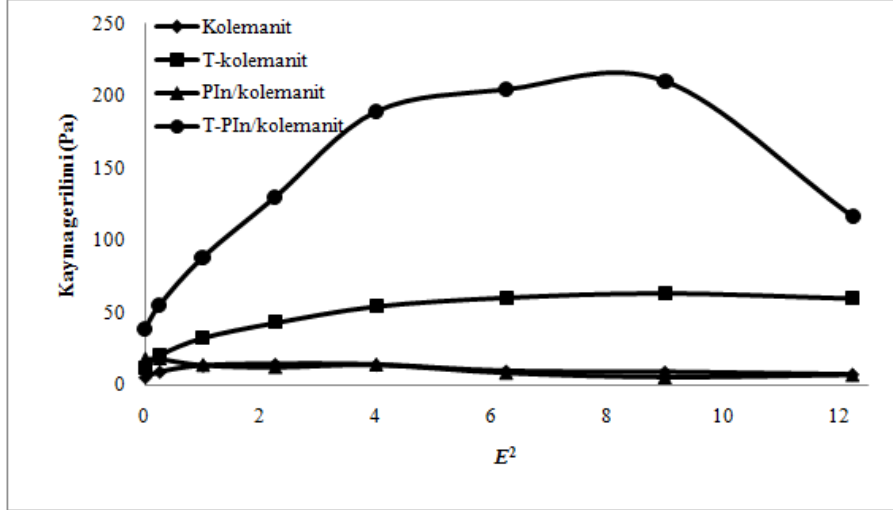
Şekil 4.34. (a) Kolemanit/SO $E=0\text{ kV/mm}$, (b) Kolemanit/SO $E= 3,5\text{ kv/mm}$, (c) T-Kolemanit/SO $E=3,5\text{ kV/mm}$

T-PIn/kolemanit/SO numunesinde; yüzey aktif madde, PIn/kolemanit kompozit tanecikleriyle ikincil kuvvetler ile etkileşerek, negatif ER etkiye sebep olan faktörlerini (quince dönmesi veya plaklara göç) ortadan kaldırmış ve taneciklerin E varlığında zincir yapı oluşumunu sağlamıştır. Böylece η_E de artış gözlenmiştir.

- *Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi*

Kayma gerilimi (τ) ER olayında kritik parametrelerden bir tanesi olup teorik ve deneysel açılarından oldukça büyük ilgi görmektedir. Şekil 4.35, kolemanit/SO, PIn/kolemanit/SO, T-kolemanit/SO ve T-PIn/kolemanit/SO sistemleri için τ 'ın E^2 ile değişimini göstermektedir. Teorik olarak τ ile E^2 arasında lineer bir ilişki beklenmektedir. Negatif ER özellik gösteren PIn/kolemanit/SO sisteminde E artışı ile τ 'da düşüş, kolemanit/SO sisteminde ise düşük E değerlerinde ($E < 1,5\text{ kV/mm}$) uygulanan E ile artış, yüksek E değerlerinde ($E > 1,5\text{ kV/mm}$) ise düşüş gözlemlendi. Bunun yanı sıra hem T-kolemanit/SO hem de T-PIn/kolemanit/SO sistemleri için $E = 3\text{ kV/mm}$ 'ye kadar τ 'da artış tespit edilmiştir. Bu artışın $E = 2\text{ kV/mm}$ 'ye kadar olan kısmında E^2 ile τ arasında lineer bir ilişki olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışılan dört numunede $E = 3\text{ kV/mm}$ 'de aşağıdaki sıralamaya göre bir maksimum τ_E değeri tespit edilmiştir: $\tau_{E(\text{T-PIn/kolemanit kompozit})} 210,52\text{ Pa} > \tau_{E(\text{T-kolemanit})} 63,74\text{ Pa} > \tau_{E(\text{kolemanit})} 8,85\text{ Pa} > \tau_{E(\text{PIn/kolemanit kompozit})} 5,06\text{ Pa}$. PIn/SO sistemi için de artan E ile τ 'un arttığı rapor

edilmiş ve değerler şu şekilde verilmiştir: $E = 0\text{kV/mm}$ 'de $\tau_{E(\text{PIn})} = 7,69\text{Pa}$
 $E = 3\text{kV/mm}$ 'de $\tau_{E(\text{PIn})} = 10,31\text{Pa}$ [29].



Şekil 4.35. Kayma gerilimi üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi $\phi = \%25$,
 $\dot{\gamma} = 1,0\text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Şekil 4.35'te başlangıç eğimlerine bakıldığında, süspansiyon sistemlerine Triton-X yüzey aktif maddesinin ilave edilmesiyle, hem kolemanit/SO hem de PIn/kolemanit/SO sistemlerinde E artmasıyla kayma geriliminde daha fazla artış olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yüzey aktif maddenin taneciklerle etkileşerek ER aktiviteyi arttırdığı şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca T-kolemanit/SO sistemi kolemanit/SO sistemi ile karşılaştırıldığında E artmasıyla kayma geriliminin artma hızı, T-PIn/kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO sistemleri arasındaki kayma geriliminin artma hızından daha azdır. Bunun sebebi iyonik olmayan Triton-X'in hidrofobik kısımlarının PIn polimer zincirleriyle, iyonik kolemanit taneciklerine göre daha kolay etkileşmesidir.

- *Elektrik alan kuvvetinin polarizasyon kuvvetleri üzerine etkisi*

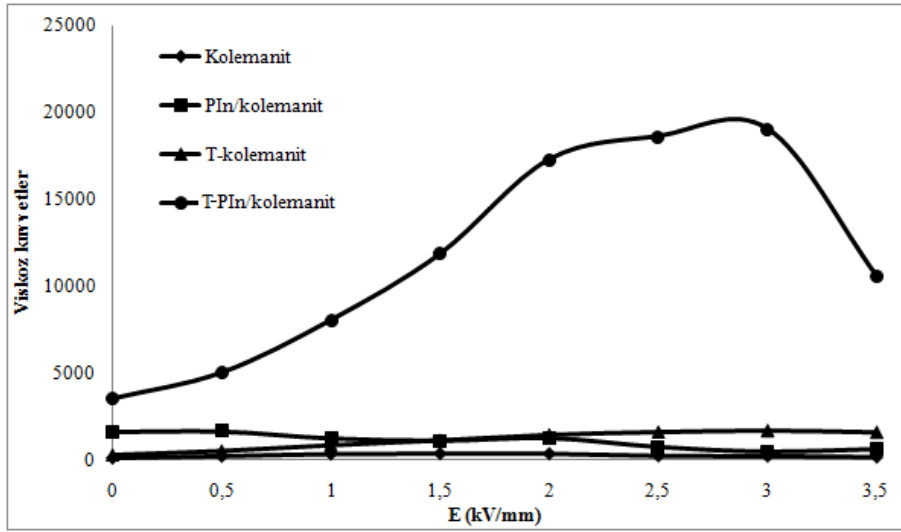
ER özellikleri araştırılan Kolemanit, PIn/kolemanit kompozit, T-kolemanit, T-PIn/kolemanit kompozit numuneleri için Eş 4.7 kullanılarak hesaplanan elektrik alan indüklenmiş viskoz kuvvetlerin ($F_{\eta E}$) süspansiyon elektrik alan kuvveti ile değişimi Şekil 4.36'da verilmiştir.

$$F_{\eta E} = 6\pi\eta_s r^2 \dot{\gamma} \quad (4.7)$$

Bu eşitlikte, η_s : süspansiyon viskozitesi, r : dağılan fazdaki tanecik yarıçapı, $\dot{\gamma}$: kayma hızını ifade etmektedir.

Hazırlanan süspansiyon sistemlerine E uygulandığında tanecikler arasında etkin hale gelen $F_{\eta E}$ nedeniyle tanecikler bir araya istiflenerek reometrenin alt ve üst plakaları arasında uygulanan E ye dik yönde zincir yapıları oluşturur. Dağılan ve dağıtıcı fazdan oluşan iki bileşenli ER sistemlerinde ER aktiviteden yüzeyler arası polarizasyon sorumludur [116]. Yapılan ölçümlerde $F_{\eta E}$ 'nin artan E ile arttığı tespit edildi. Bu davranış elektrik yüklenmiş taneciklerin polarlanabilirliklerindeki artışa atfedilebilir. PIn'in $F_{\eta E}$ değerlerinin $E = 3 \text{ kV/mm}$ iken deneysel hata sınırları içinde sabit kaldığı ve $\varphi = \%25$ 'te $1,76 \times 10^{-10} \text{ N}$ olduğu rapor edilmiştir [29].

Şekil. 4.36 incelendiğinde, PIn/kolemanit/SO sisteminin negatif ER göstermesi nedeniyle azalan $F_{\eta E}$ değerlerine sahip olduğu, kolemanit/SO sisteminin viskoz kuvvetlerinin $E = 1,5 \text{ kv/mm}$ kadar arttığı daha sonra taneciklerin elektrotlara göç etmesi nedeniyle bu kuvvetlerin düştüğü tespit edilmiştir. Kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO sistemlerine yüzey aktif madde ilavesiyle ER tanecik boyutunun değişmediği kabulü yapılarak hesaplanmış olan değerlerde, T-kolemanit/SO sistemi içinde, T-PIn/kolemanit/SO sistemi için de artan viskoz kuvvetler değerleri elde edilmiştir. Bunun sebebi, yüzey aktif maddenin tanecikler arası yüzey gerilimini azaltarak taneciklerin zincir yapısı haline gelebilmelerini sağlamasıdır. T-PIn/kolemanit/SO sisteminde, T-kolemanit/SO sistemine göre daha yüksek viskoz kuvvetler mevcuttur. Bunun sebebi Triton-X yüzey aktif maddesinin PIn/kolemanit tanecikleriyle kolemanit taneciklerine göre daha fazla etkileşmesidir.



Şekil 4.36. Viskoz kuvvetler üzerine E etkisi $\phi = \%25$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

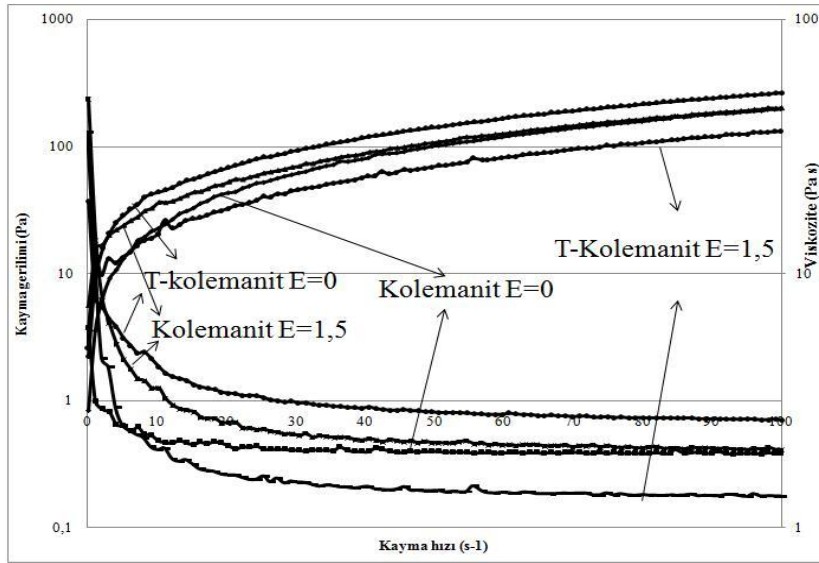
- *Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi*

Kolemanit, PIn/kolemanit kompozit, T-kolemanit ve T-PIn/kolemanit kompozit süspansiyon sistemleri için, $E = 0$ ve $E \neq 0$ kV/mm koşullarında elde edilen kayma hızı—kayma gerilimi—viskozite grafikleri Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de verilmiştir.

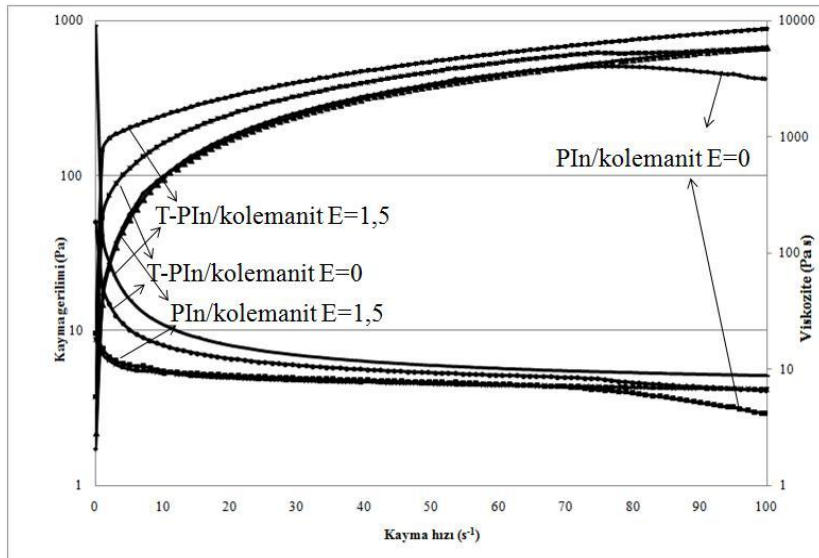
Her bir numunede artan $\dot{\gamma}$ ile süspansiyonların η_E değerlerinde üstel olarak bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma E uygulandığında daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde belli bir $\dot{\gamma}$ değerine kadar η_E değerlerinde azalma gözlenmiş daha yüksek $\dot{\gamma}$ değerlerinde ise η_E değerlerinin $\dot{\gamma}$ ’daki artıştan bağımsız hale geldiği ve süspansiyonu oluşturan yapıların $\dot{\gamma}$ etkisi ile dağıldığı tespit edildi. Bu sonuç süspansiyonların kayma incelmesi türünden non-Newtonian viskoelastik bir davranış sergilediğini göstermektedir.

Kayma hızı ile kayma gerilimlerinin değişimine bakıldığında ise, tüm malzemelerin E altında uygulanan $\dot{\gamma}$ neticesinde Bingham türü bir davranış sergilediği ve minimum $\dot{\gamma}$ değerinde belirli bir τ değerinden itibaren artışa geçtiği gözlenmiştir. $E = 1,5$ kV ve $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ değerinde aşağıdaki değişim gözlenmiştir: $\tau_{\text{T-PIn/kolemanit}}(854 \text{ Pa}) > \tau_{\text{PIn/kolemanit}}(660 \text{ Pa}) > \tau_{\text{K Colemanit}}(196 \text{ Pa}) > \tau_{\text{T-kolemanit}}(130 \text{ Pa})$.

PIn/SO sisteminin ($\varphi = \%25$) $E = 3 \text{ kV/mm}$ 'de $\dot{\gamma}$ ile η_E değişimlerine bakıldığında $\dot{\gamma}$ artışı ile süspansiyonların η_E değerlerinin üstel olarak azaldığı ve kayma incelmesi türünden Newtonian olmayan viskoelastik davranışlar gösterdiği η_E değerlerinde azalmanın belirli bir $\dot{\gamma}$ değerlerine kadar devam ettiği daha sonra $\dot{\gamma}$ 'daki artıştan bağımsız hale geldiği rapor edilmiştir [29].



Şekil 4.37. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune Kolemanit/SO ve T-kolemanit/SO, $\varphi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.38. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune PIn/kolemanit/SO ve T-PIn/kolemanit/SO, $\varphi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$

Süspansiyon ortamında bulunan yüzey aktif madde, taneciklerle etkileşime girerek ER aktiviteyi arttırmış, daha yüksek τ değerleri gözlenmesine neden olmuş ve E altında deformasyona daha dayanıklı yapılar ortaya çıkarmıştır. Literatürde çeşitli yüzey aktif maddelerin (Span20, Span80 ve Span100) ilave edildiği polianilin/SO süspansiyon sistemlerinde yüzey aktif madde varlığı ile daha yüksek τ değerlerine ulaştığı rapor edilmiştir [114].

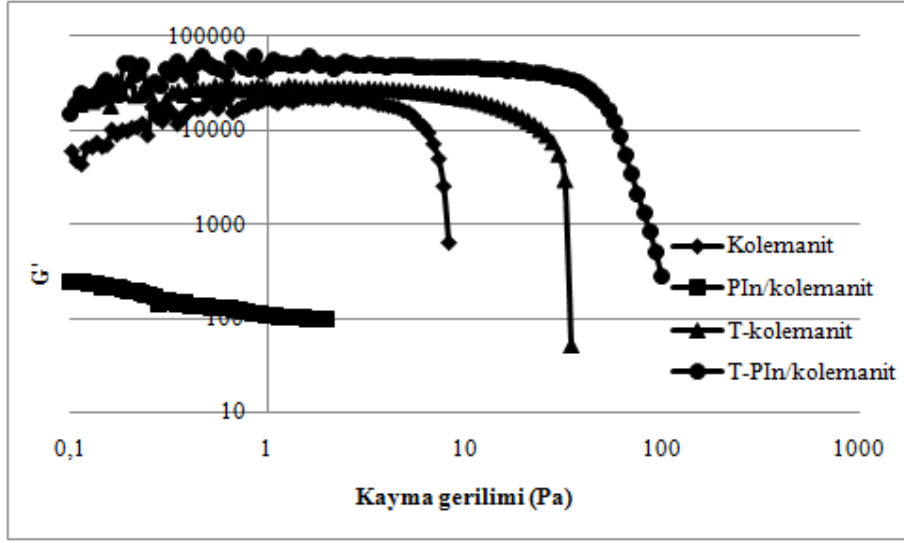
- *Kayma geriliminin elastik modül üzerine etkisi*

Kolemanit/SO, PIn/kolemanit/SO, T-kolemanit/SO ve T-PIn/kolemanit/SO süspansiyonlarında elastik modül (G') üzerine kayma gerilimi etkisi $E = 1,5 \text{ kV/mm}$ ve $f = 1 \text{ Hz}$ şartları altında incelendi (Şekil 4.39). PIn/kolemanit/SO sistemi hariç diğer süspansiyon sistemlerinde artan kayma gerilimi ile malzemelerin elastiklik modüllerinde çok az azalmalar tespit edilmesine rağmen numunelerin viskoelastik özelliklerini büyük oranda koruduğu belirlendi. Belirli bir kritik kayma gerilimi değerinden sonra her bir malzemede E etkisi ile oluşmuş olan zincir yapılarının zayıflayarak yıkıma uğradığı belirlendi.

PIn/kolemanit/SO süspansiyonu için ise artan kayma gerilimi ile elastiklik değeri azalma göstermiştir. Bu azalma, negatif ER etki gösteren bu sistemin elektrik alan altında kuvvetli zincirler oluşturamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde yer alan PIn/O-MMT/SO [29] süspansiyonları için benzer sonuçlar gözlenirken yine literatürde yer alan PT/boraks/SO süspansiyonlarında da elastik modülde önce ani bir artış gözlenmiş sonrasında artan kayma gerilimi ile elastik modülde azalmalar gözlemlendiği rapor edilmiştir [30].

Yüzey aktif maddenin yapıya girmesiyle E altındaki G' değerinin artması ise yukarılarda da izah edildiği gibi tanecikler arasındaki yüzey geriliminin azalması, çekim kuvvetlerinin etkin hale gelmiş olması ve polarizasyonun gerçekleşmiş olmasından dolayı malzemenin depolama modülündeki artıştan dolayı beklenen bir durumdur.



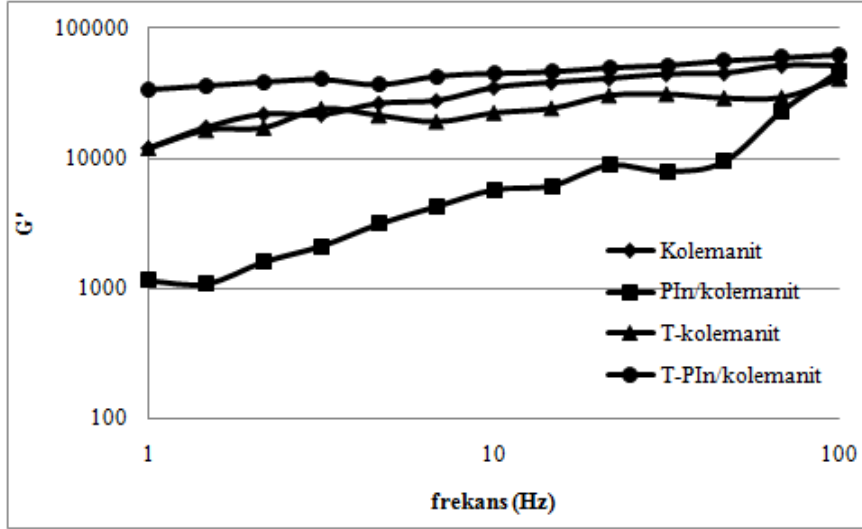
Şekil 4.39. Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi, $\phi = \%25$, $E = 1,5$ kV/mm, $f = 1$ Hz

- *Elastik modül üzerine frekansın etkisi*

ER akışkanların titreşim sönümlemedeki dinamik viskoelastik özelliklerini karakterize etmek için frekans önemli bir faktördür. Frekansın G' üzerine etkisini incelemek amacıyla sabit τ , T ve ϕ değerlerinde kolemanit/SO, PIn/kolemanit/SO, T-kolemanit/SO ve T-PIn/kolemanit/SO sistemleri üzerine $f = 1-100$ Hz arasında frekans uygulandı, elde edilen sonuçlar Şekil 4.40'da gösterildi. Şekilde görüldüğü gibi dört malzemedeki de artan f ile G' değerlerinde azda olsa artışlar tespit edilmiş, pek çok malzemedeki yüksek f değerlerinde gözlenen G' kayıplarına rastlanmamıştır. PIn/SO sisteminde de artan frekans ile G' artışları rapor edilmiştir [29]. Benzer davranışlar Erişti tarafından yapılan çalışmada PIn/kaolinit/SO sistemi için de rapor edilmiştir [98].

Bu durum malzemelerin viskoelastik karakteristiklerinin tipik bir göstergesi olup, yüksek f değerlerinde malzemelerin titreşim sönümleme kapasitelerinin olduğunu göstermektedir.

Sakurai ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda karbonaceous taneciklerin ER davranışlarını incelemiş; G' değerlerinin artan f ile sabit kaldığı ve örneklerin lineer viskoelastik davranış sergilediklerini rapor etmişlerdir [117].



Şekil 4.40. Numunelerde elastik modülün frekans ile değişimi, $E = 1,5 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%25$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Ramos-Tejada ve arkadaşları tarafından rapor edilen negatif ER etki gösteren goethite taneciklerin frekans değişimi ile elastik modülü incelendiğinde, düşük E değerlerinde ($E = 0; 0,7 \text{ kV/mm}$) ve düşük hacim kesirlerinde ($\phi = \%2, \%4$) artan f ile G' değerlerinin plato oluşturmaksızın arttığı rapor edilmiştir [118]. Bu durum negatif ER etki gösteren PIn/kolemanit kompozit örneğinde de görülmektedir.

- *Kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi*

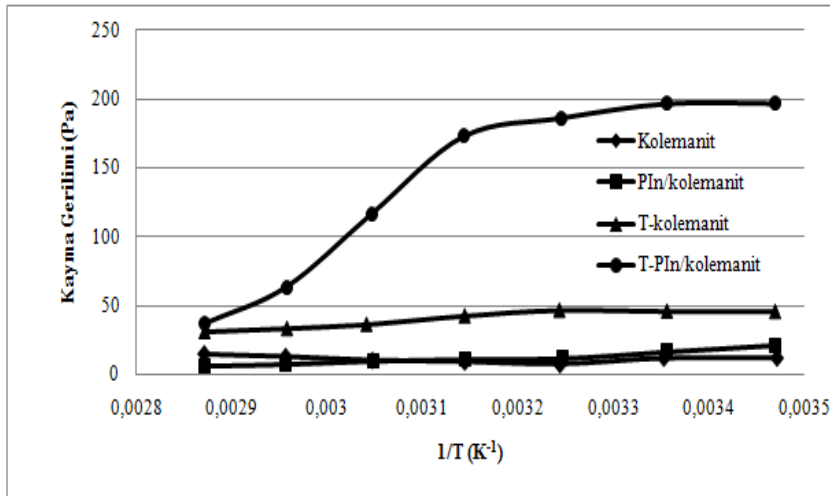
Sıcaklık etkisi ER aktiviteyi değerlendirmek için önemli parametrelerden birisidir. Çalışılan dört numune için yüksek sıcaklıklarda güç kayıplarının olup olmadığını belirlemek amacı ile sıcaklığa karşı kayma gerilimi deneyleri gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.41'de verildi.

Yüksek sıcaklığın süspansiyonun ER aktivitesi üzerine iki tür etkisinin olduğu bilinmektedir. ER süspansiyon için artan sıcaklık ile dielektrik sabiti ve iletkenlik artar, bu artışta polarizasyonu artırır, böylece ER performansı artar. Diğer yandan, artan sıcaklıkla dispersiyon ortamındaki dağılmış taneciklerin hareketliliği artar, zincir yapı oluşumu zorlaşır, bu da ER performansını düşürür [119].

Şekil 4.41'den de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla kolemanit hariç tüm örneklerde kayma geriliminde düşme gözlenmiştir. Kolemanit, PIn/kolemanit, T-kolemanit, T-

PIn/kolemanit kompozit örneklerin 15°C'deki kayma gerilimi değerleri sırasıyla 12; 21; 46; 197 Pa ve 75°C'deki kayma gerilimi değerleri ise sırasıyla 15; 6; 37; 37 Pa olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar deneysel hata sınırları içerisindedir.

Kolemanit/SO süspansiyonunda sıcaklıkla ER aktivite artışı $\Delta\tau = +3$ Pa olarak tespit edilmiştir. Bu artışın kolemanitin yapısında bulunan kristal suyundan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 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 [120- 122].



Şekil 4.41. Sıcaklığın kayma gerilimi üzerine etkisi, $\phi = \%25$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ E= 1,5kV

Sıcaklığın 15°C'den 75°C'ye artmasıyla PIn/kolemanit/SO süspansiyonunda ER aktivite kaybı $\Delta\tau = -15$ Pa'dır. Literatürde PIn/SO ve PIn/CaCO₃/SO kompoziti sistemlerinde sırasıyla 4 Pa ve 7 Pa olarak rapor edilmiştir [28]. Bir başka kaynakta PIn/SO ve PIn/O-MMT/SO nanokompozitlerin süspansiyonlarında sırasıyla ortalama 3 Pa olmak üzere rapor edilmiştir [29].

Şekil 4.41'den kayma gerilimi değişimlerinin olmaya başladığı sıcaklıklar (T_k) ve bu sıcaklıklardaki kayma gerilimleri (τ_k) Çizelge 4.10'da verilmiştir. PIn/kolemanit/SO

süspansiyonun kayma gerilimi sıcaklıkla sürekliliği azaldığı için T_k ve τ_k belirlenemedi.

Çizelge 4.10. Örneklerin $1/T - \tau$ grafiğinden hesaplanan T_k ve τ_k değerleri

	T_k (K)	T_k ($^{\circ}$ C)	τ_k (Pa)
Kolemanit/SO	308	35	7
PIn/kolemanit/SO	Belirlenemedi	Belirlenemedi	Belirlenemedi.
T-kolemanit/SO	308	35	47
T-PIn/kolemanit/SO	323	50	173

Şekil 4.41’de verilen süspansiyon sistemlerinin eğimleri incelendiğinde Kolemanit/SO sisteminin eğimi negatif, diğer sistemlerin eğimleri pozitif değerde olduğu görülmektedir. Bu durum yukarıda da açıklandığı gibi, kolemanit/SO sisteminin ER aktivitesinin sıcaklıkla artmasından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen kritik sıcaklıkların üzerinde çalışıldığında numunelerin özelliklerinin değişmesi nedeniyle kritik sıcaklıklar önem taşımaktadırlar. PIn/kolemanit/SO süspansiyonun kayma gerilimi sıcaklıkla sürekliliği azaldığı için T_k belirlenemezken, Kolemanit/SO ve T-kolemanit/SO sistemleri için 35° C, T-PIn/kolemanit/SO sistemi için ise 50° C olarak belirlendi. Kolemanit/SO ve T-kolemanit/SO sistemi karşılaştırıldığında yapıya giren yüzey aktif madde nedeniyle plakalar arasında zincir yapısı oluşturabilme kabiliyeti artarak daha güçlü yapılar oluşmuş ve sonuçta τ_k artmıştır. T-PIn/kolemanit/SO sistemine ait τ_k ’nın T-kolemanit/SO sistemine ait τ_k ’dan daha büyük bir değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum Triton-X yüzey aktif maddesinin PIn/kolemanit kompozit tanecikleriyle kolemanit taneciklerine oranla daha fazla etkileşmesi nedeniyle daha güçlü zincir yapıları oluşturmasından kaynaklanabilir.

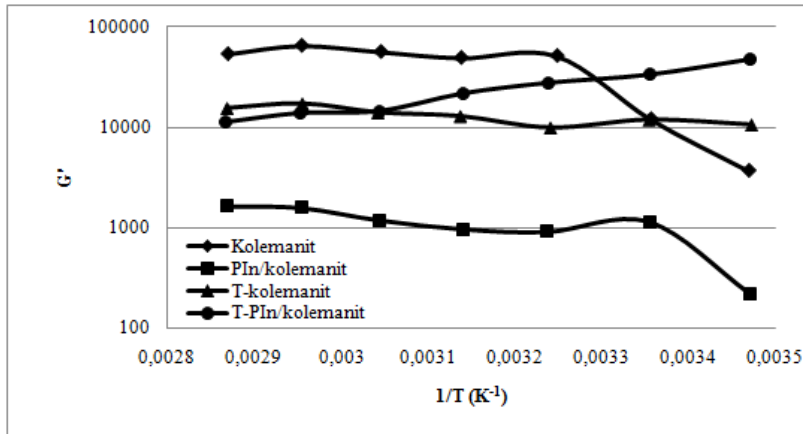
- *Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi*

Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla kolemanit, PIn/kolemanit, T-kolemanit, T-PIn/kolemanit kompozit numuneleri ile $15-75^{\circ}$ C

arasında bir seri deney yapıldı (Şekil 4.42). Ancak bu ölçümler sırasında sıcaklığın artmasıyla reometre akım çektiğinden set edilen E değeri sabit kalmamış ve daha düşük değerlere kaymıştır.

Şekil 4.42'den de görüldüğü gibi elastik modül değerlerinin kolemanit ve PIn/kolemanit kompozit numunelerinde belirli bir kritik sıcaklığa kadar arttığı, T-kolemanit numunesinde sıcaklıkla pek değişmediği, T-PIn/kolemanit kompozit numunesinde ise azaldığı sonucuna varıldı. PIn/SO sistemi için ise artan sıcaklıkla G' artışının düşük olduğu rapor edilmiştir [29].

Kolemanit numunesinde 35°C 'ye kadar olan G' artışı, sıcaklığın dielektrik sabiti ve iletkenliği arttırarak ER aktiviteyi arttırmasına atfedilebilir. Daha sonra ortamın artan sıcaklığı kolemanit numunesini etkilememiştir. T-kolemanit numunesi sıcaklıktan çok etkilenmemiştir. T-PIn/kolemanit kompozit numunesine ait elastik modülün azalması sıcaklığın artması ile taneciklerin kinetik enerjileri ve mobilitelerinin artması ve belirli bir zincir konformasyonunda uzun süre kalamamasından kaynaklanabilir [114].



Şekil 4.42. Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi, $\varphi = \%25$, $E = 1,5 \text{ kV/mm}$, $f = 1 \text{ Hz}$

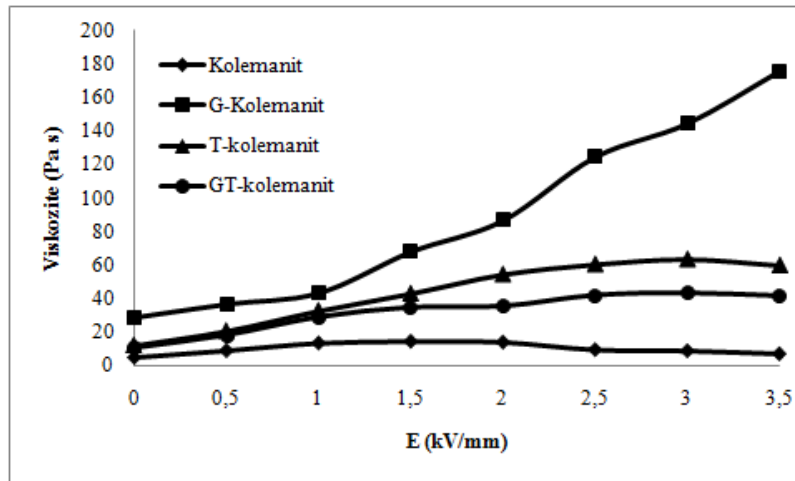
Sıcaklık değişiminin neden olduğu G' değerlerindeki değişimler, kritik sıcaklık ve kritik modül Şekil 4.42 yardımıyla hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Numunelerin T- G' grafiğinden elde edilen kritik sıcaklık ve kritik elastik modül değerleri

	T_k (K)	T_k (°C)	G'_k (Pa)
Kolemanit/SO	308	35	51080
PIn/kolemanit/SO	298	25	1148
T-kolemanit/SO	belirlenemedi	belirlenemedi	-
T-PIn/kolemanit/SO	328	55	14420

• *Süspansiyonların viskoziteleri üzerine promoter etkisi*

Süspansiyonların viskoziteleri üzerine promoter etkisini incelemek amacıyla kolemanit/SO, PIn/kolemanit/SO, T-kolemanit/SO, T-PIn/kolemanit/SO süspansiyonlarına 10 μ L/mL gliserin ilave edildi ve G-kolemanit/SO, G-PIn/kolemanit/SO, GT-kolemanit/SO ve GT-PIn/kolemanit/SO olarak kodlandı. Şekil 4.43'de kolemanit/SO, G-kolemanit/SO, T-kolemanit/SO ve GT-kolemanit/SO'ya ait viskozite değişimleri ve Şekil 4.44'de PIn/kolemanit/SO, G-PIn/kolemanit/SO, T-PIn/kolemanit/SO, GT-PIn/kolemanit/SO sistemlerine ait grafikler görülmektedir.



Şekil 4.43. Gliserin varlığında ve yokluğunda numunelerin viskozitelerinin E ile değişimi, $c_{\text{gliserin}} = 10\mu\text{L/mL}$, $\varphi = \%25$

Sadece kolemanit/SO sisteminin η_E değerlerinin E ile değişimi incelendiğinde yaklaşık $E = 1,5$ kV/mm'ye kadar çok zayıf pozitif ER etki, $E > 1,5$ kV/mm değerinden sonra ise negatif ER etki gözlemlendi.

Kolemanit/SO dispersiyon sistemine Triton-X yüzey aktif madde ilave edildiğinde ise η_E değerlerinin artan tüm E değerlerinde arttığı ve sistemin pozitif ER aktivite göstermeye başladığı belirlendi.

Kolemanit/SO süspansiyon sisteminin 1mL'sine 10 μ L gliserin ilave edildiğinde kolemanit/SO sisteminin η_E değerinin elektrik alanla deneysel hata sınırları içinde doğrusal olarak attığı ve 7 Pas değerinden yaklaşık 175 Pas değerine ulaştığı (25 kat η_E artışı) tespit edilmiştir. Gliserinin yapısında bulunan –OH gruplarının kolemanitin yapısında bulunan oksijen ve hidrojen atomları ile H-bağı yaparak, taneciklerin E altında zincir oluşturmalarını kolaylaştırdığı ve tanecikler arasındaki yüzey gerilimini de Triton-X den daha fazla düşürdüğü düşünülmektedir. Bunun sonucunda gliserinin kolemanit tanecik yüzeyleriyle Triton-X'e göre daha iyi etkileştiği sonucuna varıldı. Bu deneysel sonuçlar da yukarıda önerilmiş olan yüzey aktif madde/köprü oluşumu mekanizmasını desteklemektedir.

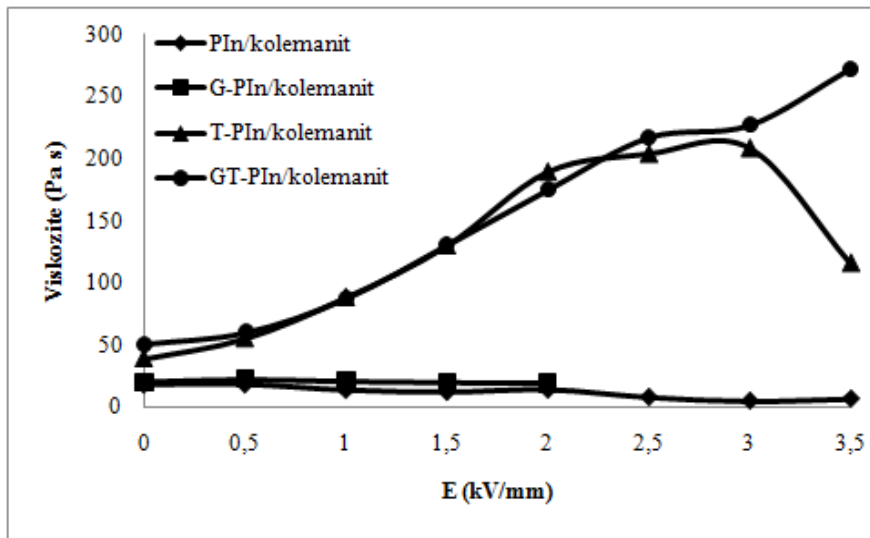
Triton-X içeren kolemanit/SO sistemine $c = 10 \mu\text{L/mL}$ gliserin ilave edildiğinde ise yine pozitif ER aktivite gözlenmekle birlikte bu aktivitenin büyüklüğünün hem sadece Triton-X yüzey aktif madde ve hem de sadece gliserin içeren kolemanit/SO dispersiyon sisteminden daha düşük ER aktivite gösterdiği belirlendi. Buradan hem promotor (gliserin) hem de yüzey aktif madde (Triton-X) varlığının birbirlerinin pozitif yöndeki etkilerini desteklemediği aksine düşürdüğü ve ayrı ayrı kullanılmalarının daha uygun olacağı sonucuna varıldı.

Negatif ER etki gösteren PIn/kolemanit/SO dispersiyon sistemine Triton-X yüzey aktif madde ilave edildiğinde ise η_E değerlerinin artan tüm E değerlerinde arttığı ve sistemin pozitif ER aktivite göstermeye başladığı belirlendi.

PIn/kolemanit/SO süspansiyon sistemine $c = 10\mu\text{L}$ gliserin ilave edildiğinde $E=2\text{kV/mm}$ 'de akım çekmesi nedeniyle deneye devam edilememiştir. Ancak $E<2\text{kV/mm}$ değerleri için gliserin katkılı PIn/kolemanit/SO sistemi gliserin ilave edilmemiş PIn/kolemanit/SO sistemine yakın davranmış, E artışı ile η_E değerlerinde

azalma gözlenmiştir. Bu durum polar gliserin moleküllerinin apolar kompozit yapının %95'ini oluşturan PIn zincirleriyle etkileşememesinden kaynaklanır.

Triton-X içeren PIn/kolemanit/SO sistemine $c = 10 \mu\text{L/mL}$ gliserin ilave edildiğinde $E = 3,5\text{kV/mm}$ hariç gliserin ilave edilmemiş T-PIn/kolemanit/SO sistemine benzer davranış sergilemiştir. Bu durum yine polar gliserin moleküllerinin polimer zincirleriyle yeterince etkileşememesine atfedilebilir.



Şekil 4.44. Gliserin varlığında ve yokluğunda numunelerin viskozitelerinin E ile değişimi, $c_{\text{gliserin}} = 10 \mu\text{L/mL}$

Literatürde alkol, su, dimetilamin, dietilamin ve gliserin gibi polar sıvıların ER etkiyi arttırdığı belirtilmektedir. Polar sıvı ilavesiyle taneciklerin dielektrik sabitlerinin artması ile ER etki artmaktadır [123]. Hoffman ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, organojellerin ER özelliklerine su ve gliserinin promotor olarak etkisi incelenmiştir. Çalışmalarında az miktarda ilave edilen polar sıvıların ER aktiviteye etki etmediğini ve gliserin içeren jel tipi faz sisteminin su içeren sisteme göre daha kararlı olduğunu rapor etmişlerdir [124]. Zhao ve arkadaşları, gliserin ile aktive edilmiş titanyum ER akışkan ile ilgili yaptıkları çalışmada gliserin miktarının artmasıyla daha sıkı zincir yapılarının oluştuğunu ve akma geriliminin arttığını rapor etmişlerdir [125].

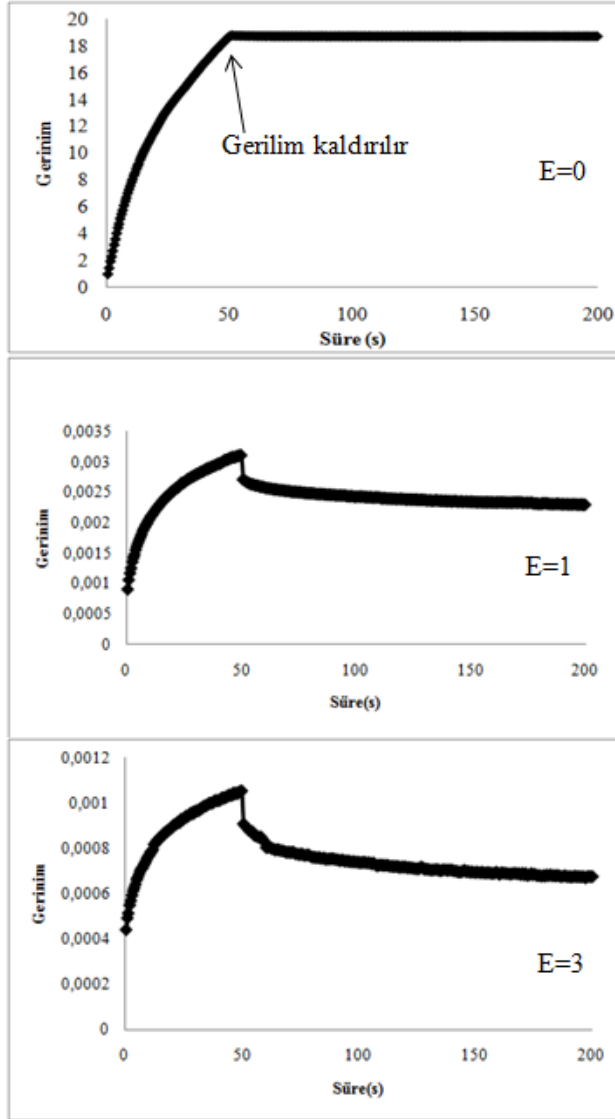
Sürünme deneyleri

Bir malzemenin deformasyon ve geri kazanım özellikleri hakkında bilgi elde etmede sürünme-geri kazanım testleri kritik yöntemlerden birisidir. Sürünme-geri kazanım deneylerinde, izoisıl şartlar altında malzemeye anlık sabit gerilim uygulanır ve gerilimdeki artış uygulanan süre boyunca ölçülür. Gerilim kaldırıldığında zamana bağlı bazı deformasyonlar geri kazanılabilir [55]. 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 [126].

Viskoelastik akış özelliklerini incelemek amacı ile yapılan sürünme deneylerinde, çalışılan Kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO süspansiyonlarına $E = 0$ kV/mm, $E = 1$ ve $E = 3$ kV/mm iken ilk 50 s süre ile $\tau = 5$ Pa sabit bir gerilim uygulanmış, sonra bu gerilim kaldırılmış ($\tau = 0$ Pa) ve 150 s boyunca malzemelerde meydana gelen zamana bağlı deformasyonlar izlenmiştir. T-kolemanit/SO ve T-PIn/kolemanit/SO süspansiyonlarına $E = 0$ kV/mm, $E = 1$ ve $E = 3$ kV/mm iken ilk 50 s süre ile $\tau = 10$ Pa sabit bir gerilim uygulanmış, sonra bu gerilim kaldırılmış ($\tau = 0$ Pa) ve 150 s boyunca malzemelerde meydana gelen zamana bağlı deformasyonlar izlenmiştir. Şekil 4.45–4.48’da sırasıyla kolemanit/SO, PIn/kolemanit/SO, T-kolemanit/SO, T-PIn/kolemanit/SO numunelerinin $E = 0$, $E = 1$ ve $E = 3$ kV/mm elektrik alan kuvvetindeki sürünme geri kazanım eğrileri verilmiştir.

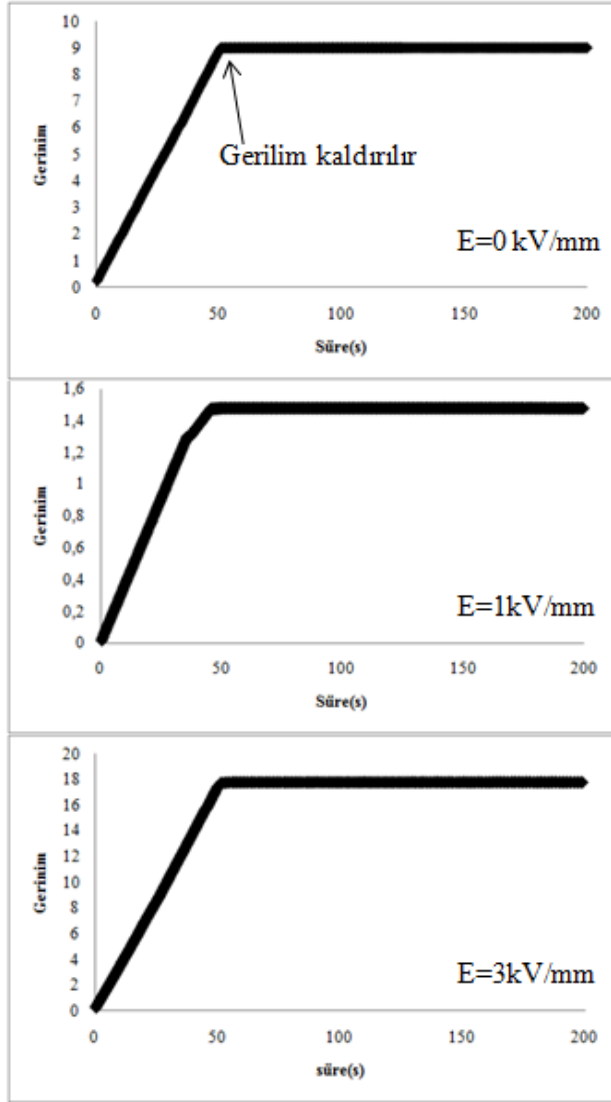
Kolemanit/SO süspansiyon sistemi için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrisi incelendiğinde $\tau = 5$ Pa gerilim ve $E = 0$ kV/mm elektrik alan altında saf viskoz deformasyon gözlenmiştir (Şekil 4.45). Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) $t = 50$ s sonunda malzemede viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilememiştir. Kolemanit için $E = 1$ ve $E = 3$ kV/mm altında aynı test uygulandığında ise önce viskoelastik davranış, gerilim kaldırıldığında ise elastik geri kazanıma karşılık gelen

ani bir düşüş ve ardından da tersinir viskoelastik geri kazanım tespit edilmiştir. Kolemanit için elde edilen % geri kazanım değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.



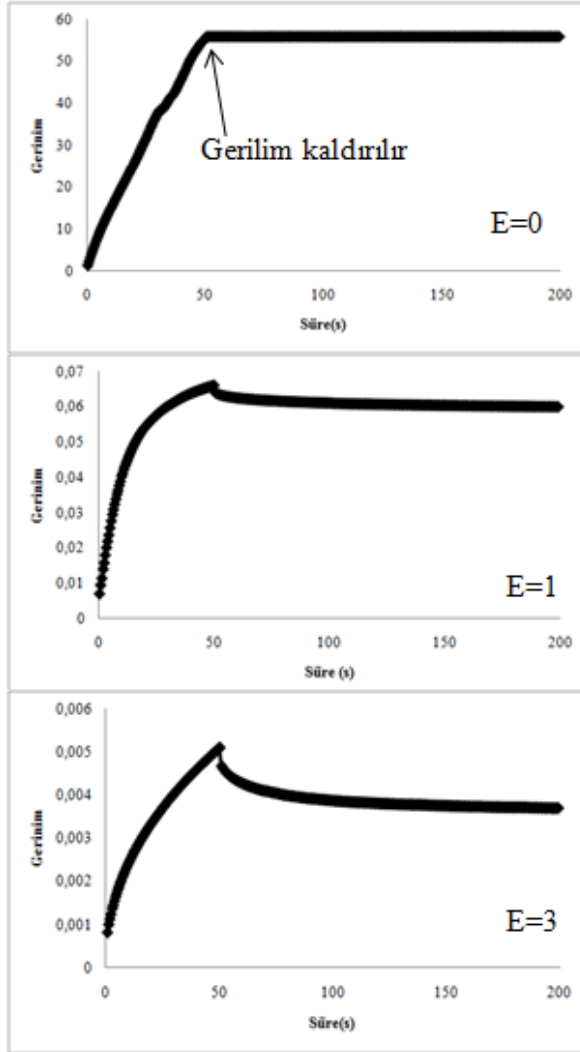
Şekil 4.45. Gerinimin zaman ile değişimi, Numune: Kolemanit, $\tau_{uygulanan} = 5 \text{ Pa}$ (ilk 50 s), $\tau_{uygulanan} = 0 \text{ Pa}$ (50. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$

PIn/kolemanit/SO süspansiyon sistemi için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrisi incelendiğinde $\tau = 5 \text{ Pa}$ gerilim ve $E = 0, 1$ ve 3 kV/mm altında saf viskoz deformasyon gözlenmiştir (Şekil 4.46). Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0 \text{ Pa}$) $t = 50 \text{ s}$ sonunda malzemede viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilememiştir. Bu durum da daha önce yapılan ve negatif ER davranış gözlenen deneyler ile uyum içindedir.



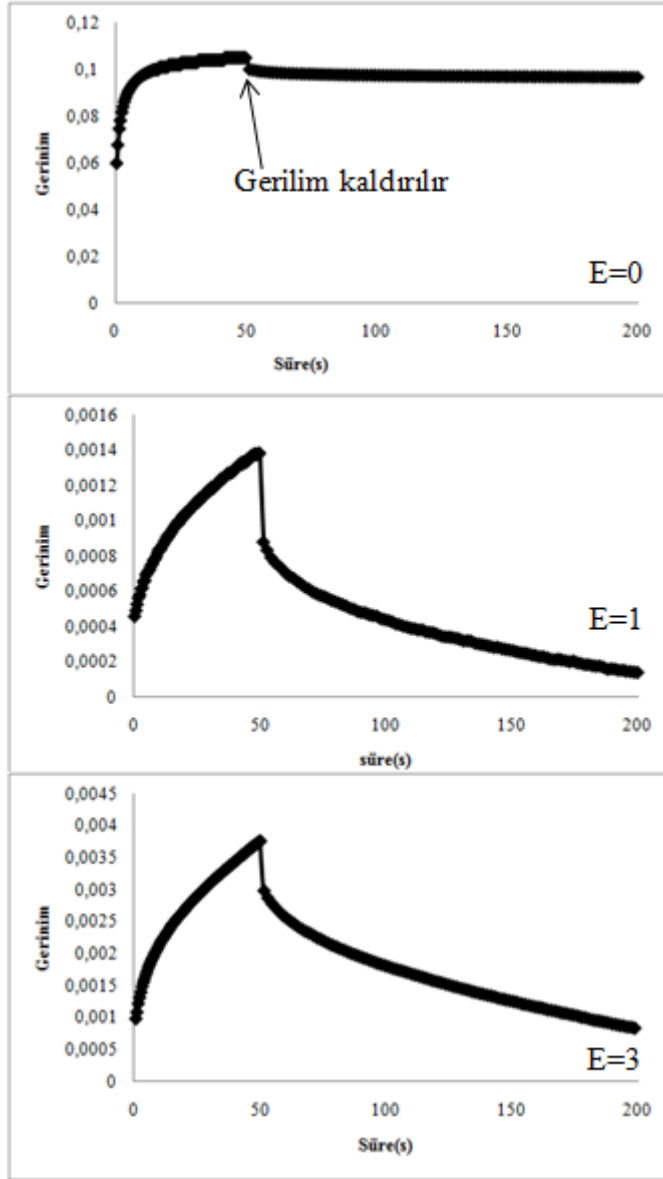
Şekil 4.46. Gerilimin zaman ile değişimi, Numune: PIn/kolemanit kompozit $\tau_{uygulanan} = 5 \text{ Pa}$ (ilk 50 s), $\tau_{uygulanan} = 0 \text{ Pa}$ (50. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$

T-kolemanit/SO süspansiyon sistemi için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrisi incelendiğinde $\tau = 10 \text{ Pa}$ gerilim ve $E = 0 \text{ kV/mm}$ elektrik alan altında saf viskoz deformasyon gözlenmiştir (Şekil 4.47). Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0 \text{ Pa}$) $t = 50 \text{ s}$ sonunda malzemede viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilememiştir. T-Kolemanit için $E = 1$ ve $E = 3 \text{ kV/mm}$ altında aynı test uygulandığında elde edilen grafikte ise önce viskoelastik davranış, gerilim kaldırıldığında ise elastik geri kazanıma karşılık gelen ani bir düşüş ve ardından da tersinir viskoelastik geri kazanım tespit edilmiştir. T-kolemanit için elde edilen % geri kazanım değerleri Çizelge 4.12' de verilmiştir.



Şekil 4.47. Gerilimin zaman ile değişimi, Numune: T-kolemanit $E = 0$ kV/mm $\tau_{uygulanan} = 10$ Pa (ilk 50 s), $\tau_{uygulanan} = 0$ Pa (50 s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^{\circ}\text{C}$

T-PIn/kolemanit/SO süspansiyon sistemi için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrisi incelendiğinde $\tau = 10$ Pa gerilim ve $E = 0, 1$ ve $E = 3$ kV/mm elektrik alan altında saf viskoz deformasyon gözlenmiştir (Şekil 4.48). $t = 50$ s sonunda gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) ise malzemede elastik geri kazanıma karşılık gelen ani bir düşüş ve ardından da tersinir viskoelastik geri kazanım tespit edilmiştir. T-PIn/kolemanit/SO için elde edilen % geri kazanım değerleri Çizelge 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.48. Gerilimin zaman ile değişimi, Numune: T-PIn/kolemanit kompozit
 $\tau_{\text{uygulanan}} = 10 \text{ Pa}$ (ilk 50 s), $\tau_{\text{uygulanan}} = 0 \text{ Pa}$ (50 s sonrası), $\varphi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$

PIn için sürünme-geri kazanım eğrileri incelendiğinde, $\tau = 5 \text{ Pa}$ gerilim ve $E = 0 \text{ kV/mm}$ altında tüm numunelerde saf viskoz deformasyon gözlemlendi, Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0 \text{ Pa}$) $t = 10 \text{ s}$ sonunda kompozit malzemede viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilemediği rapor edilmiştir. $E = 2 \text{ kV/mm}$ altında yapılan testlerde önce viskoelastik davranış, gerilim kaldırıldığında ise elastik geri kazanıma karşılık gelen ani bir düşüş ve ardından da tersinmez viskoelastik geri kazanım rapor edilmiştir [29].

Sirivat ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, poli(3-tiyofen asetik asit) (PTTA) tanecikleri perklorik asit ile doplanmış ve sürünme özellikleri incelenmiştir. Yüksek oranda katkılanmış PTAA süspansiyonuna $E = 1$ kV/mm altında 5 Pa ve 10 Pa kayma gerilimi uygulamışlardır. $\tau = 5$ Pa iken lineer viskoelastik davranış sergileyen numune $\tau = 10$ Pa iken lineer olmayan viskoelastik davranış sergilediği, Artan E ile süspansiyonun viskoplastik geri kazanımının azaldığı, elastik davranışının arttığı, yüksek oranda katkılanmış örneklerin yüksek E varlığında tamamen elastik davranış gösterdiği rapor edilmiştir [127].

Sirivat ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, polianilin ER akışkanının sürünme-geri kazanım davranışları incelenmiştir. Elektrik alan varlığında çeşitli gerilimler uygulamışlar ve $\tau = 100$ Pa gerilimde lineer olmayan visko-elastik davranış sergilediğini rapor etmişlerdir. $\tau = 150$ Pa ve $\tau = 155$ Pa gerilim uygulandığında plastik gerinimde büyük bir artış tespit edilmiştir. $\tau = 200$ Pa olduğunda taneciklerin oluşturduğu zincir yapı bozularak viskoz akış gerçekleşmiştir. Bu değerin üzerindeki gerilim uygulamalarında örneğin akacağı belirtilmiştir [128].

Ruggles-Wrenn ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, NextelTM720/alümina kompozitin 1200°C' deki dönüşümlü (cyclic)-sürünme geri kazanım davranışları incelenmiştir. Deneylerde kompozite 100 ve 125 MPa gerilim 3 dakika ile 1 saat arasında uygulanmış ve elde edilen eğrilerin birbirini tekrar ettikleri rapor edilmiştir [129].

Milhans ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan baryum-kalsiyum-alümino-silika cam-seramik malzemesinin sürünme özellikleri incelenmiştir. Farklı kristalin dereceleri elde etmek için numunelere 5, 50 ve 100 saat boyunca yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Sürünme davranışları incelendiğinde yüksek kristaliniteye sahip örneklerin sürünmeye daha fazla direnç gösterdikleri rapor edilmiştir [130].

Haik ve arkadaşları, çok tabakalı karbon nanotüp/epoksi kompozitinin sürünme davranışlarını incelemişlerdir. Kompozit sentezi sonucunda beklenen özelliklerdeki

gelişmelerin tahmin edildiği kadar iyi olmadığı rapor edilmiştir. Çalışmada, farklı sıcaklık değerlerinde farklı gerilimler uygulayarak sürünme deneylerini gerçekleştirmişlerdir [131].

Jia ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada polipropilen/karbon nano tüp (CNT) kompoziti sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Farklı oranda CNT içeren kompozitlerin sürünme-geri kazanımları farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. CNT'nin yapıya girmesiyle elastik geri kazanımın arttığı rapor edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda geri kazanılmış gerinin azalışı artmıştır. Bu yüzden süspansiyonların sürünme geri kazanım eğrilerinde sıcaklığın önemli bir parametre olduğu ve yüksek sıcaklıkta elastik deformasyonun yanı sıra viskoelastik ve viskoz deformasyonda da gözlemlendiği rapor edilmiştir [132].

Bu literatürler ışığında, sürünme geri kazanım deneyleri sonucunda oluşan deformasyonların tür ve büyüklüğü üzerinde uygulanan kayma gerilimi, süre, sıcaklık vb. parametrelerin etkili olduğu söylenebilir.

Benzer sonuçlar grubumuz tarafından yapılan ve pozitif ER etki gösteren diğer çalışmalarda da elde edilmiştir [30]. Magnetoreolojik malzemeler için de sürünme deneylerinin yapıldığı çalışmalara literatürde rastlanmıştır [133].

Çalışılan dört numune için sürünme-geri kazanım eğrileri incelendiğinde, pozitif ER etki gösteren tüm numunelerde (kolemanit, T-kolemanit, T-PIn/kolemanit kompozit) elektrik alan varlığında visko-elastik özellik gözlenirken, negatif ER etki gösteren PIn/kolemanit kompozit numunesinde viskoz özellik gözlenmiştir.

Kolemanit, T-kolemanit ve T-PIn/kolemanit kompozit numuneleri için, elektrik alan varlığında ($E=1$ ve $E=3$ kV/mm) yapılan sürünme testlerinde tüm numunelerde sürünme fazında önce anlık gerinim artışı ile elastik deformasyon (γ_s), sonra zamanla oluşan deformasyon azaldığında geciken elastik gerinim (γ_d) ve ardından da gerinimdeki lineer artış ile viskoz akma (γ_v) meydana gelmiştir. Geri kazanım fazında ise önce anlık gerinim (γ_e) geri kazanılmış, daha sonra da tersinmez viskoelastik geri kazanımlar tespit edilmiştir. Sonuç olarak sürünme fazında oluşan γ_s

geri kazanım fazında kazanılan γ_e gerinime eşit olmadığı için malzemelerin E altında lineer olmayan viskoelastik davranış sergilediği görülmüştür. Geri kazanılan gerinim viskoelastik malzemelerde elastikliğin bir ölçüsüdür. Bu da uygulanan E ile süspansiyon sisteminin katımsı bir hal aldığı bir göstergesidir. Bu durum uygulanan E 'nin malzemede polarizasyona yol açtığını, malzemenin deformasyonu hafızasında tuttuğunu ve bu açıdan da akıllı malzeme olarak sınıflandırılabilceğini göstermektedir.

Süspansiyonlar için uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak Eşitlik 4.8 kullanılarak hesaplanan % geri kazanılan gerinimler Çizelge 4.12'de verilmiştir.

$$\% \text{ Geri kazanılan gerinim} = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\varepsilon_i} \times 100 \quad (4.8)$$

Bu eşitlikte;

ε_i : uygulanan gerilimin kaldırılmasından önceki toplam gerinim,

ε_f : gerinim kaldırıldıktan sonraki belirlenen son gerinimi ifade etmektedir [134].

Çizelge 4.12. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu % geri kazanılan gerinim sonuçları ($\varphi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Numune	Uygulanan gerilim (Pa)	E = 0kV/mm	E = 1kV/mm	E = 3 kV/mm
Kolemanit	5	0	%26	%37
PIn/kolemanit	5	0	0	0
T-Kolemanit	10	0	%10	%27
T-PIn/kolemanit	10	0	%90	%80

Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi elektrik alan varlığında de % geri kazanım değerleri sırasıyla kendi içinde karşılaştırıldığında Kolemanit/SO>PIn/kolemanit/SO ve T-PIn/kolemanit/SO>T-kolemanit/SO şeklindedir. Kolemanit/SO sisteminin PIn/kolemanit/SO sistemine göre daha fazla geri kazanıma sahip olması, daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi PIn/kolemanit/SO sisteminin negatif ER özellikte olmasından kaynaklanır. Ortama ilave edilen yüzey aktif madde ile daha yüksek gerinim uygulanmasına karşın daha yüksek geri kazanım sağlanmıştır. Buradan yüzey aktif maddenin ortamdaki taneciklerle etkileşerek %geri kazanımın arttığı

sonucuna varılabilir. T-PIn/kolemanit/SO sisteminde en yüksek oranda geri kazanım olması, yüzey aktif maddenin zincir kısmının kompozitte bulunan polimer zincirleri ile arasında olan etkileşimin kolemanit ile arasında olan etkileşiminden daha fazla olmasına atfedilebilir.

Çalışılan bütün süspansiyon sistemleri için sürünme deneyleri sonuçları yüzey aktif madde varlığı ve yokluğu olmak üzere değerlendirildiğinde: Kolemanit/SO ve PIn/kolemanit/SO sistemlerinde $E = 3\text{ kV/mm}$ ve $\tau = 5\text{ Pa}$ gerilim uygulandığında, Kolemanit/SO numunesi için gerinim değerlerinde $E = 0\text{ kV/mm}$ 'deki duruma göre düşüş tespit edilirken, PIn/kolemanit kompozit örneğinde $E = 0\text{ kV/mm}$ 'deki değerine göre artış tespit edilmiştir. Bu durum PIn/kolemanit kompozit süspansiyonun negatif ER etki göstermesinden kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir. T-kolemanit ve T-PIn/kolemanit kompozit numuneleri için ise $E = 3\text{ kV/mm}$ ve $\tau = 10\text{ Pa}$ gerilim uygulandığında, numunelerin $E = 0\text{ kV/mm}$ 'deki durumuna göre düşüş tespit edilmiştir.

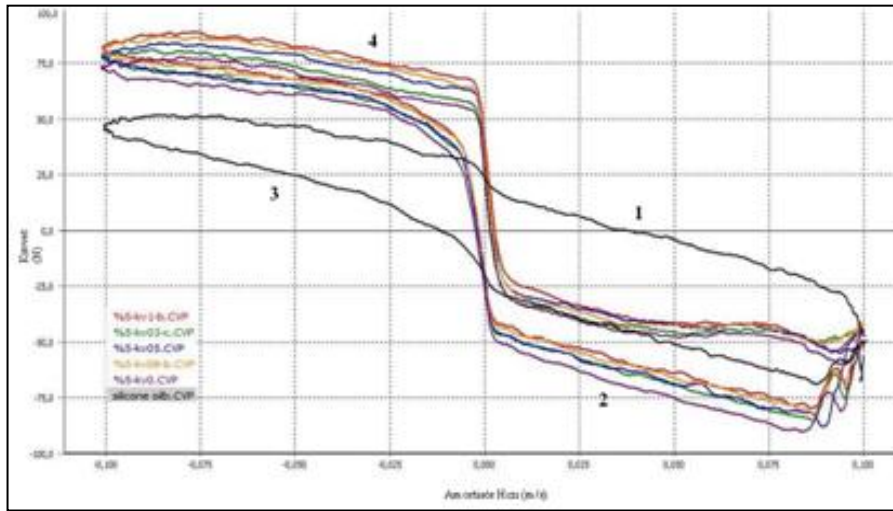
Kolemanit, T-kolemanit ve T-PIn/kolemanit kompozit numunelerinin deneyleri sonucunda, uygulanan E nedeniyle kendilerinin maruz kaldığı deformasyonu hafızalarında tuttuğunu ve malzemelerin bu açıdan da akıllı malzeme olarak davrandığını ve endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceğini göstermektedir.

Süspansiyonlara gliserin etkisinin ER aktiviteye pozitif yönde promotor etkisi yaptığı daha önce yapılan deneylerden belirlenmiş olduğundan, sürünme-geri kazanım deneylerinde de bir etkisinin olup olmayacağı araştırıldı ancak burada kayda değer bir etkisinin olmadığı belirlendiğinden sonuçlar bu tezde verilmemiştir.

4.11. Otomobil Amortisörü Titreşim Sönümleme Deneyleri

Otomobil amortisöründe titreşim sönümleme çalışmalarında kullanılacak süspansiyonların hacim kesirleri için Şekil 4.25 ve 4.26'da yer alan viskozitenin E ile değişimi dikkate alındı. Grafiklerden de açıkça görülmektedir ki $\varphi = \%5, 10, 15$ yüzdesine sahip kolemanit/SO süspansiyonları ve $\%10$ PIn/Kolemanit/SO sistemi uygulanabilecek $E = 0 - 0,17\text{ kV/mm}$ elektrik alan varlığında çalışılmak için

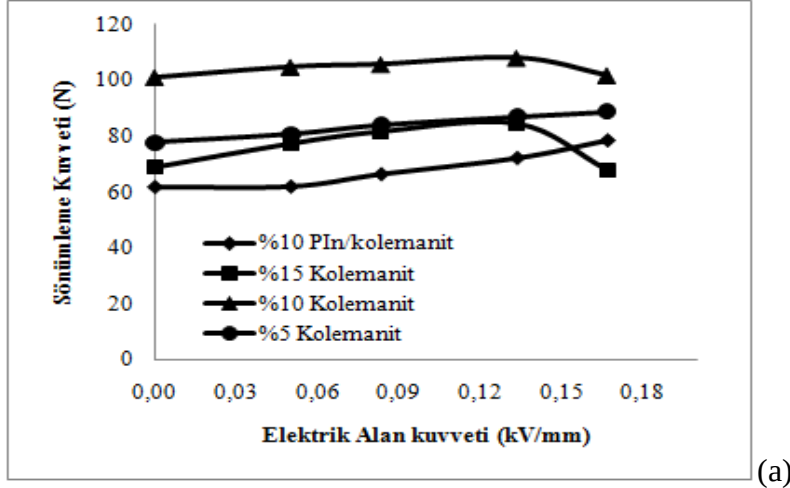
uygundur. $\varphi = \%5, 10, 15$ kolemanit/SO süspansiyonları ve $\%10$ PIn/Kolemanit/SO sistemi 250 mL olarak hazırlandı. Bu süspansiyonlar ile $E = 0 - 0,17$ kV/mm aralığında 5 farklı elektrik alan kuvvetinde tam zamanlı titreşim sönümleme deneyleri yapıldı. Hazırlanan bu süspansiyon ile otomobil amortisöründe yapılan titreşim sönümleme deneylerinden elde edilen amortisör piston hızına karşı titreşim sönümleme kuvveti grafiği Şekil 4.49'da görülmektedir. Grafik incelendiğinde amortisörün kapanması esnasında (pistonun başlangıç noktasından aşağı doğru hareketi, histogramda 1 pozisyonu) amortisör piston hızının artmasıyla birlikte titreşim sönümleme kuvvetlerinde tüm uygulanan elektrik alan kuvvetlerinde artışlar tespit edildi.



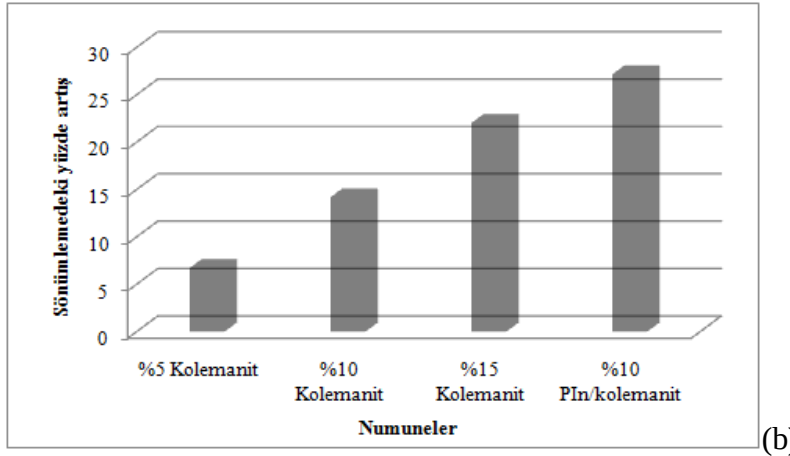
Şekil 4.49. Amortisör piston hızının sönümleme kuvveti üzerine etkisi, Çevrimin safhaları: (1) ortadaki piston aşağı basarken, (2) aşağıdaki piston tekrar ortaya gelirken, (3) ortadaki piston yukarı çıkarken, (4) yukarıdaki piston tekrar başlangıç noktasına (amortisör hızı = 0.00 m/s) dönerken (Numune: $\%5$ Kolemanit/SO)

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

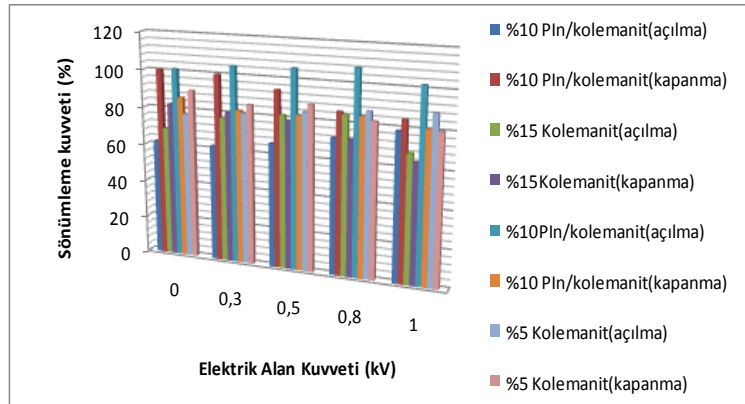
Bu histogramlardan hesaplanan maksimum sönümleme kuvvetlerinin çeşitli parametreler ile değişimleri ise Şekil 4.50(a-c)'de verildi.



(a)



(b)



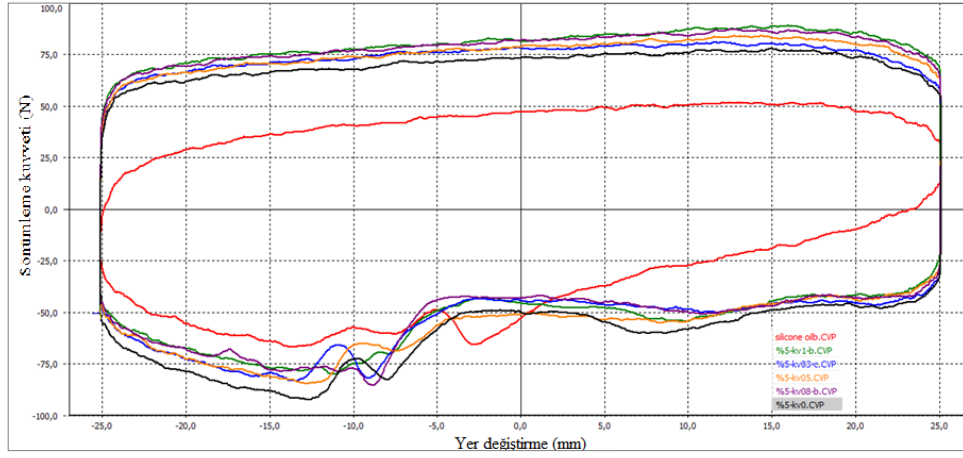
(c)

Şekil 4.50.(a) elektrik alanın sönümleme kuvvetine etkisi (b) malzemelerin sönümlemelerindeki yüzde artış (c) malzemelerin elektrik alan altında amortisörün çeşitli konumlarında sönümleme kuvveti

%5 Kolemanit/SO ve %10 PIn/kolemanit/SO numunelerinde elektrik alan artışıyla sönümlleme kuvvetinde artış gözlenmiştir. Ancak %10kolemanit/SO ve %15 Kolemanit/SO süspansiyonlarında ise $E=0.8$ kV/mm elektrik alan kuvvetinden sonra sönümlleme kuvvetinde $E= 0$ kv/mm'de gözlenen titreşim sönümlleme seviyesine düştüğü sonucuna varılmıştır. Kolemanit/SO süspansiyonlarında derişim arttıkça sönümlleme kuvvetinin arttığı sonucuna varılmıştır. Süspansiyonda bulunan kolemanit taneciklerinin artmasıyla elektrik alana daha iyi tepki vererek elektrotlar arasında uygulanan elektrik alan aralığında daha sağlam yapı oluşturduğu ve böylece sönümlleme kuvvetini arttırdığı düşünülmektedir.

PIn/Kolemanit kompozit süspansiyonunda ise en yüksek titreşim sönümlleme değerine ulaştığı sonucu elde edilmiştir. Bu durum kompoziti oluşturan iyonik iletken kolemanitin ve elektronik iletken PIn'in, elektrik alan karşısında sadece kolemanite göre daha iyi düzenlenerek daha sağlam bir yapı oluşturduğu böylelikle daha fazla sönümlleme kuvvetine sahip olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Şekil 4.51 otomobil amortisöründe yer değiştirmeye karşı elde edilen sönümlleme kuvveti değerlerini göstermektedir. Deneysel hata sınırları içinde uygulanan elektrik alan $E = 0,17$ kV/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 sönümlemiş olduğu titreşim enerjisinin de arttığını göstermektedir. Bu da çevrim esnasında daha az titreşim oluştuğu anlamına gelmekte olup, amortisör içindeki Kolemanit/SO, PIn/kolemanit/SO sistemlerinin titreşim sönümlleme görevini yaptığını göstermektedir. %10, %15 kolemanit/SO ve %10 PIn/kolemanit/SO sistemlerine ait benzer grafikler ekte verilmiştir. Ek 4'te verilmiştir.



Şekil 4.51. Yer değiştirmenin sönümlenme kuvveti üzerine etkisi. (Numune: %5 K Colemanite/SO)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. PIn ve [PIn(%94,85)/kolemanit(%5,15)] kompoziti FeCl_3 yükseltgen tuzu ($n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}} = 2:1$) kullanılarak yerinde polimerleşme yöntemi ile başarıyla sentezlendi.
2. Kolemanit, PIn ve PIn/kolemanit kompozitin yapıları spektral, ısı ve mikroskopik yöntemler ile karakterize edildi, manyetik, iletkenlik ve dielektrik gibi fiziksel özellikleri belirlendi, kompozit yapıların oluştuğu anlaşıldı.
3. Örneklerin ζ -potansiyellerinin pH ile değişim profilleri belirlendi. Ayrıca örneklerin çeşitli tuzların varlığında ζ -potansiyeli değerlerinin çok değişmediği ve örneklerin ζ -potansiyellerinin yüzey aktif madde varlığından etkilendiği belirlendi.
4. Kolemanit/SO süspansiyonunun $E = 1,5 \text{ kV/mm}$ ye kadar pozitif ER gösterirken, $E > 1,5 \text{ kV/mm}$ değerlerinde plakalardan birisine göç ederek negatif ER aktivite gösterdiği ve PIn/kolemanit/SO süspansiyonunun ise tüm E değerlerinde taneciklerin Quinck dönmesi nedeniyle negatif ER etki gösterdiği sonucuna varıldı. Bu sonuçların ardından ortama iyonik olmayan yüzey aktif madde (Triton-X) ilavesiyle hazırlanan yeni süspansiyonların pozitif ER gösterdiği ve bu pozitif ER davranışın ortama gliserin ilavesiyle daha da arttığı tespit edildi.
5. Gliserin moleküllerinin kolemanit tanecikleriyle H-bağı oluşturarak Triton-X yüzey aktif maddesine göre daha fazla etkileştiği; ve PIn/kolemanit taneciklerinin ise kolemanitin aksine gliserin moleküllerine göre Triton-X ile daha iyi etkileştiği sonucuna varıldı. Gliserin ve Triton-X'in bir arada kullanıldığı numunelerde, sadece Triton-X içeren numunelerden elde edilen ER aktivitelere yakın ER aktiviteler elde edildi.
6. En yüksek ER veriminin Kolemanit/SO süspansiyonu için %25 hacim kesrindeki numunelerde olduğu tespit edildi.
7. Malzemelerin elastiklik modüllerinin belirli sıcaklık değerlerine kadar arttığı, yüksek sıcaklıklarda ER güç kayıplarının fazla olmadığı gözlemlendi.

8. Sürünme-geri kazanım testlerinden malzemelerin uygulanan E' 'yi hafızasında tuttuğu ve bu nedenle endüstriyel uygulamalar için akıllı bir malzeme olarak sınıflandırılabilceğı sonucuna varıldı.

9. Reometre ve otomobil amortisörü ile yapılan titreşim sönümleme çalışmalarından PIn/kolemanit/SO süspansiyonların titreşim sönümleme kapasitelerinin daha üstün olduğı ve potansiyel endüstriyel uygulamalarının olabileceğı anlaşıldı.

KAYNAKLAR

1. Moreno, M., Ana, M.A.S., Gonzalez, G., Benavente, E., "Poly(acrylonitrile)-montmorillonite nanocomposites Effects of intercalation of filler on the conductivity of composite polymer electrolytes", ***Electrochimica Acta***, 55: 1323-1327 (2010).
2. Wang, D., Li, Y., Xie, X., Guo, B., "Compatibilization and morphology development of immiscible ternary polymer blends", ***Polymer***, 52: 191-200 (2011).
3. Cureton, L.T., Beyer, F.L., Turner, R., "Synthesis and characterization of hexafluoroisopropylidene bisphenol poly (arylene ether sulfone) and polydimethylsiloxane segmented block copolymers", ***Polymer***, 51: 16979-1686 (2010).
4. Lu, X., Zhang, W., Wang, C., Wen, T., Wei, Y., "One-dimensional conducting polymer nanocomposites : Synthesis, properties and applications", ***Progress in Polymer Science***, 36: 671-712 (2011).
5. Balogun, Y.A., Buchanan, R.C., "Enhanced percolative properties from partial solubility dispersion filler phase in conducting polymer composites (CPCs)", ***Composite Science and Technology***, 70: 892-900 (2010).
6. Kane-Maguire, L.A.P., Wallace, G.G., "Communicating with the building blocks of life using organic electronic conductors", ***Synthetic Metals***, 119: 39-42 (2001).
7. Hwang, J., Amy, F., Kahn, A., "Spectroscopic study on sputtered PEDOT-PSS: Role of surface PSS layer", ***Org. Elec.***, 7: 387-396 (2005).
8. Xia, L., Wei, Z., Wan, M., "Conducting polymer nanostructure and their application in biosensors", ***Journal of Colloid and Interface Science***, 341: 1-11 (2010).
9. Yeh, J.Y., Chen, L.W., Wang, C.C., "Dynamic stability of a sandwich beam with a constrained layer and electrorheological fluid core", ***Composites. Struct.***, 64: 47-54 (2004).
10. Zrinyi, M., "Colloidal particales that makes smart polymer composites deform and rotate", ***Colloidal and Surface A. Physicochem. Eng. Aspects***, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.01.047. (2011).
11. Belza, T., Pavlinek V., Saha, P., Benes, M.J., Horak, D., Quandrat, O., "Electrorheology of silicone oil suspensions of urea-modified poly[(glyciyl methacrylate)-co-(ethylene dimethacrylate)] particles", ***Phiysica A***, 385: 1-8 (2007).
12. Oyhenart, L., Vigneras, V., Demontoux, F., Parneix, J. P., "A three-dimensional planar photonic crystal using conducting polymers", ***Microwave and Optical Technology Letters***, 44 (5): 460-463 (2005).

13. Seanor, D. A., "Electrical properties of polymers", **Academic Press Inc.**, New York, 3 (1982).
14. Kato, H., Takemura, S., Nakajima, Y., "XPS/UPS studies of conducting polymers Exchange doping of dye molecules into polymer matrix", **Thin Solid Films**, 317: 367-370 (1998).
15. Long, Y.Z., Li, M.M., Gu, C., Wan, M., Duvail, J.L., Liu, Z., Fan, Z., "Recent Advances in Synthesis Physical Properties and Applications of Conducting polymer nanotubes and fibers", **Progress in Polymer Science**, DOI:10.1016/j.progpolymsci.201104.001 (2011).
16. Kanaoka, S., Ikeda, N., Tanaka, A., Yamaoka, H., Higashimura, T., "Cationic copolymerization of indene with styrene derivatives: synthesis of random copolymers of indene with high molecular weight", **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 40: 2449-2457 (2002).
17. Akbulut, U., Eren, S., Toppare, L. K., "Electroinitiated cationic polymerization of indene", **J. Macromol. Sci-Chem.**, 21 (23): 335-342 (1984).
18. 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).
19. Kulich, D. M., Kelly, P. D., Pace, J. E., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", **John Wiley and Sons**, New York. 1: 338 (1985).
20. Bozkurt, A., Erçelebi, E., Toppare, L., "Electronic properties of polypyrrole/polyindene composite/metal junctions", **Synthetic Metals**, 87: 219-223 (1996).
21. Bozkurt, A., Akbulut, U., Toppare, L., "Conducting polymer composites polypyrrole/polyindene", **Synthetic Metals**, 82: 41-46 (1996).
22. Hilal N., Kim G.J., Somerfield C., "Boron removal from saline water: A comprehensive review", **Desalination**, 273: 23-35 (2011).
23. Kavas, T., Christogerou, A., Pontikes, Y., Angelopoulos G.N., "Valorisation of different types of Boron-containing wastes of the production of lightweight aggregates", **Journal of Hazardous Materials**, 185: 1381-1389 (2011).
24. Ekmekyapar, A., Demirkıran, N., Künkül, A., "Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions", **Chemical Engineering Research and Design**, 86: 1011-1016 (2008).

25. Sarı A., Tuzen M., “Kinetic and equilibrium studies of Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions onto colemanite ore waste”, **Desalination**, 249: 260-266 (2009).
26. Hancer, M., Celik, M.S., “Flotation Mechanisms of Boron Minerals”, **Separation Science and Techonology**, 28(9): 1703-1714, (1993).
27. İnternet: Eti Maden İşletmeleri “Kolemanit”
http://www.etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp?hangisayfa=4_sayfa_a_5_11
(2011).
28. Sarıkaya, S., Yavuz, M., Yilmaz, H., Unal, H. I., Sari B., “Synthesis, Characterization, and Electrorheological Properties of Polyindene/Calcium Carbonate Composites”, **Polymer Composites**, 30: 583-590 (2009).
29. Güzel, S., “Poliinden/montmorillionit Nanokompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve elektoreolojik özelliklerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, (2010).
30. Gumus, O. Y., Unal, H. I., Erol, O, Sari, B., “Synthesis, characterization, and colloidal properties of polythiophene/borax conducting composite”, **Polymer Composites**, 32(3): 418–426 (2011).
31. Gumus O.Y., Erol,O., Unal H. İ., “Polythiophene/borax conducting composite II Electrorheology and Industrial Applications”, **Polym. Compos.**, 32: 756-765 (2011).
32. İnternet: Malvern “Zeta Potentail”
http://www.malvern.com/LabEng/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm
(2011).
33. Hao, T., “Electrorheological Fluids”, **Advanced Materials**, 13 (24): 1847-1857 (2001).
34. Noresson, V., Ohlson, N.G., Nilsson M., “Design of electrorheological dampers by means of finite element analysis: theory and applications”, **Materials and Design**, 23: 361-369 (2002).
35. Yeh, J.Y., Chen, L.W. ,Wang, C.C., “Dynamic stability of a sandwich beam with a constrained layer and electrorheological fluid core”, **Composite and Structures**, 64: 47-54 (2004).
36. Yeh, Z.F., Shih, Y.S., “Critical load, dynamic characteristics and parametric instability of electrorheological material-based adaptive beams”, **Computers and Structures**, 83: 2162-2174 (2005).

37. Boissy, C., Atten, P., Foulc, J.N., "In electrorheological fluids, Magneto-Rheological Suspensions and Associated Technology", Bullogh W.A. Ed.; **World Scientific**, 753, (1995).
38. Hao, T., "Electrorheological Suspensions", **Adv. Colloid Interface Sci.**, 97 (1):158 (2002).
39. Ramos-Tejada, M. M., Arroyo, F. J., Delgado A. V., "Negative Electrorheological Behavior in Suspensions of Inorganic Particles", **Langmuir**, 26(22): 16833-16840 (2010).
40. Trlica, J., Quadrat, O., Bradna, P., Pavlinek, V., Saha, P., "An anomalous electrorheological behavior of magnesium hydroxide suspensions in silicone oil", **J. Rheol.**, 40: 943(1996).
41. Freg, P., Wan. Q, Fu, X. Q., Wang, T. H., Tian, Y., "Anomalous electrorheological behavior of ZnO nanowires", **Appl. Phys. Lett.**, , 87: 033114 (2005).
42. Boissy, C., Atten, P., Foulc, J. N., "On a negative electrorheological effect", **J. Electrostat.**, 35: 13-20 (1995).
43. Wu, C.W., Conrad, H., "Negative electrorheological effect and electrical properties of a Teflon/silicone oil suspension", **Journal of Rheology**, 41(2): 267-281 (1997).
44. Ha, J., Yang, S., "Rheological responses of oil-in oil emulsions in an electric field", **J. Rheol.**, 44: 235 (2000).
45. Hao, T., "Electrorheological Fluids", **Studies in Interface Science**, Bölüm 3: 83-113 (2005).
46. Negita, K., "Electrorheological effect in the nematic phase of MMBA", **Chem.Phys.Lett**, 246: 353 (1995).
47. Yao, N., Jamieson, A., "Electrorheological Behavior of Side-Chain Liquid-Crystalline Polysiloxanes in Nematic Solvents", **Macromolecules**, 30: 5822 (1997).
48. Kimura, H., Aikawa, K., Masubuchi, Y., Takimoto, J., Koyama, K., Uemura, T., "Positive and Negative Electrorheological Effect of Liquid Blends", **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, 76: 199-211 (1998).
49. 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).

50. Shih, Y.H., Conrad, H., "Influence of particle size on the dynamic strength of electrorheological fluids", *International Journal of Modern Physics B*, 8 (20): 2835-2853 (1994).
51. Plockharski, J., Drabik, H., Wycislik, H., Ciach, T., "Electrorheological Properties of Polyphenylene Suspensions", *Synthetic Metals*, 88: 139-145 (1997).
52. Jordan, M., Schwendt, A., Hill, D., Burton, S., Makris, N., "Zeolite-based electrorheological fluids: Testing, modeling, and instrumental artifacts", *J. Rheol.*, 41: 75 (1997).
53. Choi, H.J., Kim, T.W., Cho, M.S., Kim, S.G., John, M.S., "Electrorheological characterization of polyaniline dispersions", *Eur. Polym.J.*, 33: 699-703 (1997).
54. Stangroom, J.E., "Electrorheological fluids", *Phys. Techn.*, 14(6): 290-296 (1983).
55. Yılmaz, H., Değirmenci, M., Unal, H.I., "Electrorheological properties of PMMA-b-PSt copolymer suspensions", *J. Coll. and Interface Sci.*, 293: 489-495 (2006).
56. Hao, T., "Electrorheological fluids" , *Studies in Interface Science*, Bölüm 5: 162, (2005).
57. Block, H., Kelly, J.P., "Electro-rheology" *J. Phys. D:Appl. Phys*, 21(12): 1661–1677 (1988).
58. Di, K., Yang, X., Li, C., "Electrorheological behavior of copper phthalocyanine-doped mesoporous TiO₂ suspensions", *J. Coll. and Interface Sci.*, 294: 499-503 (2006).
59. Şahin, D., Sarı, B., Ünal, H.İ., "An investigation of some parameters on electrorheological properties of polypyrrole suspensions", *Turk J. Chem.*, 26: 113-124 (2002).
60. Liu, Z., Lin, Y., Wen, X., Su, Q., "Preparation and electrorheological properties of polyquin(2,3-b)acridine-12, 14(5,7)dione-based suspensions", *Coll. and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 264: 55–60 (2005).
61. Arslan, Y., Ünal, H.İ., Yılmaz, H., Sarı, B., "Electrorheological Properties of Kaolinite, Polyindole and Polyindole/Kaolinite Composite Suspensions" *Journal of Applied Polymer Science*, 104(5): 3484-3493 (2007).
62. 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).

63. Papadopoulos, C. A., "Brakes and clutches using ER fluids", ***Mechatronics***, 8: 719-726 (1998).
64. Choi, S. B., Cueong, C. C., Kim, G. W., "Feedback control of tension in a moving tape using an ER brake actuator", ***Mechatronics***, 7: 53-66 (1997).
65. 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).
66. Dlodlo, Z. B., Brookfield, D. J., "Compensator-based position control of an electrorheological actuator", ***Mechatronics***, 9: 895-917 (1999).
67. Nicholas, S. H., "Electro-rheological fuel injector", ***US Patent***, 5019119, (1991).
68. Xu, Y., Qu, W.L., Ko, J.M., "Seismic response control of frame structures Using magnetorheological/electrorheological dampers", ***Earthquake Eng Struct. Dyn.***, 29: 557-575 (2000).
69. Bar-Cohen, Y., "Biologically inspired robots as artificial inspectors", ***Proceedings of the SPIE Smart Structures and Materials Symposium, NDE Conference***, San Diego, CA, 4702-4705, (2002).
70. Jia, W., Segal, E., Kornemadel, D., Lamhot, Y., Narkis, M., Siegmann, A., "Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization", ***Synthetic Metals***, 128: 115-120, (2002).
71. Rao, Y., Ogitani, S., Kohl, P., Wong, C. P., "Novel Polymer-Ceramic Nanocomposite Based on High Dielectric Constant Epoxy Formula for Embedded Capacitor Application", ***Journal of Applied Polymer Science***, 83: 1084-1090 (2002).
72. Yan, Y., Jin, L., Feng, L., Guanghan C., "Decrease of dielectric loss in giant dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by adding CaTiO_3 ", ***Materials Science and Engineering B***, 130: 146-150 (2006).
73. Cakic, M. D., Nikolic, G. S., Ilic, L. A., "FTIR Spectra of Iron(III) Complexes with Dextran, Pullulan And Inulin Oligomers", ***Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia***, 21(2): 135-146 (2002).
74. Pavlyukevich, Y. G., Levitskii, I. A., Mazura, N. V., "Use of colemanite in class fiber Production", ***Glass and Ceramics***, 66: 9 – 10 (2009).
75. Weir, C. E., "Infrared Spectra of the Hydrated Borates", ***Physics and Chemistry***, 70A (2):153-164 (1966).

76. Park, E. H., Jeong, S. U., Jung, U. H., Kim, S. H., Lee, J., Nam, S. W., Lim, T. H., Park, Y. J., Yu, Y. H., "Recycling of Sodium Metaborate to Borax" *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 2982-2987 (2007).
77. Kennedy, J. P., Midha, S., Keazler, B., "Living Carbocationic Polymerization. 55. Living Polymerization of Indene", *Macromolecules*, 26: 424-428, (1993).
78. Goel, S., Mazumdar, N.A., Gupta, A., "One dimensional nanofibers of polyindene: Synthesis and characterization", *J. Polym. Res*, 17: 639-645 (2010).
79. El-Desoky, M.M., "DC Conductivity and hopping mechanism in V_2O_5 - B_2O_3 -BaO glasses", *Phys. Stat. Sol.*, 192 (2): 422-428 (2003).
80. Road, A., "Magnetic Susceptibility Balance; Instruction Manual", Christian Scientific Equipment Ltd.: *East Gateshead Industrial Estate*, U.K., 6232: 8 (1993).
81. Alp, I., Application of magnetic separation technology for the recovery of colemanite from plant tailings, *Waste Management & Research*, 26: 431-438 (2008).
82. Chen, K. H., Yang, S. M., "Synthesis of Epoxy-Montmorillonite Nanocomposite", *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 414-421 (2002).
83. 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).
84. Ulgut, B., Grose, J.E., Kiya, Y., Ralph, D. C., Abruna, H. D., "A new interpretation of electrochemical impedance spectroscopy to measure accurate doping level for conducting polymers: Separating Faradaic and capacitive currents", *Applied Surface Science*, 256: 1304-1308 (2009).
85. Kaynak, C., Isitman N.A., "Synergistic fire retardancy of colemanite, a natural hydrated calcium borate, in high-impact polystyrene containing brominated epoxy and antimony oxide", *Polymer Degradation and Stability*, 96: 798-807 (2011).
86. Hartung, E., Heide, K., "Investigation of phase transitions of hydrated borates at non-isothermal conditions", *Kristall Technik*, 13(8): 57- 60 (1978).
87. Stoch, L., Waclawska, I., "Thermal decomposition of hydrated borates. Part 3. Structural mechanism of thermal decomposition of borates" , *Thermochimica Acta*, 215: 273-279 (1993).
88. Yildiz, O., "The effect of heat treatment on colemanite processing: a ceramics application", *Powder Technology*, 142: 7- 12 (2004).

89. Waclawska, I., Stoch, L., "Thermal Decomposition of Colemanite", *Thermochimica Acta*, 126: 307-318 (1988).
90. Sabaa, M. W., Mikhael, M. G., Furuhashi, K., Elsabee, M. Z., "Thermal Degradation Behaviour of Acrylonitrile-Indene Copolymers", *Polymer Degradation and Stability*, 23: 257-269 (1989).
91. Tolun, R., Yarı, B., Gündiler, İ., "Kolemanit Cevherlerinin Dekrepitasyon Yolu İle Zenginleştirilmesi", *Madencilik*, 6, 1-5 (2005).
92. Soga, K., Monoi, T., "Copolymerization of styrene with indene by the Ti(OiPr)₄-methylaluminoxane catalysts", *Macromolecules*, 22: 3823 (1989).
93. Gür, A., "Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions" *Korean J. Chem. Eng.*, 24(4): 588-591 (2007).
94. Ucar, A., Yargan, M., "Selective separation of boron values from the tailing of a colemanite processing plant", *Separation and Purification Technology*, 68: 1–8. (2009).
95. Atar N., Olgun, A., Removal of acid blue 062 on aqueous solution using calcinated colemanite ore waste, *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2): 171-179 (2007)
96. Davies, T. W., Colak, S., Hooper, R. M., "Boric acid production by the calcination and leaching of powdered colemanite", *Powder Technology*, 65: 433-440 (1991).
97. Cabuk T. Z., Sari B., Unal H. I., "Preparation of Novel Polyindene/Polyoxymethylene Blends and Investigation of Their Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 117: 3659–3664 (2010).
98. Eristi, C., Yavuz, M., Yilmaz, H., Sari, B., Unal, H. I., "Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties of Polyindene/Kaolinite Composites", *Journal of Macromolecular Science A*, 44(7): 759 -767 (2007).
99. Lu, J., Zhou, X., "A new approach of enhancing the shear stress of electrorheological fluids of montmorillonite nanocomposite by emulsion intercalation of poly-N-methylaniline", *Journal of Colloidal Interface Science*, 273: 651-657 (2004).
100. Celik, M. S., Hancer, M., Miller, J. D., "Flotation Chemistry of Boron Minerals", *Journal of Colloid and Interface Science*, 256: 121–131 (2002).
101. Alkan, M., Demirbas, O., Dogan, M., "Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions", *Microporous and Mesoporous Materials*, 83: 51–59 (2005).

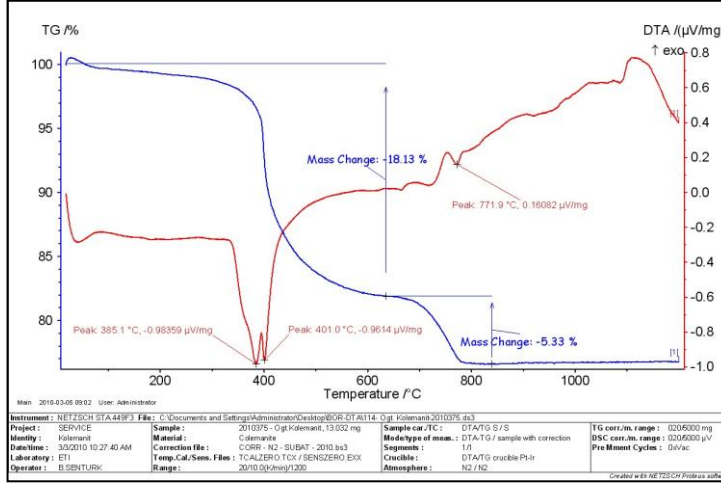
102. Herczynska, E.S., Prszyska, K., "Adsorption of H^+ and OH^- ions on Al Surfaces", **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 26: 1429-1441 (1964).
103. Duval, J., Kleijn, J. M., Lyklema J., Yan-Leeuwen H. P., "Double layers at amphifunctionally electrified interfaces in the presence of electrolytes containing specifically adsorbing ions", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 532: 337-352 (2002).
104. Alkan, M., Karadas M., Doğan, M., Demirbaş, O., "Zeta potentials of perlite samples in various electrolyte and surfactant media", **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 259: 155–166 (2005).
105. Duman, O., Tunç S., "Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions", **Microporous and Mesoporous Materials**, 117: 331–338 (2009).
106. Ishikawa, Y., Katoh, Y., Ohshima H., "Colloidal stability of aqueous polymeric dispersions: Effect of pH and salt concentration", **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 42: 53–58 (2005).
107. Zhao, Y., Xing, Y.Z.W., Xu, N., Wong, F.S., "Effects of inorganic electrolytes on zeta potentials of ceramic microfiltration membranes", **Separation and Purification Technology**, 42: 117–121 (2005).
108. Chotipong, A., Scamehorn, J.F., Rirksomboon, T., Chavadej, S., Supaphol, P., "Removal of solvent-based ink from printed surface of high density polyethylene bottles by alkyltrimethylammonium bormides: Effect of pH, temperature, and salinity", **Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspect**, 297: 163-171 (2007).
109. Cooper, W.D., Durno, A.E., "Temperature dependence of electrokinetic phenomena: Electrophoresis of Graphon and electro-osmosis at the Pyrex/aqueous electrolyte interface", **Colloid & Polymer Sci**, 256: 991-994 (1978).
110. 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).
111. Klingenberg, D.J., Zukoski, C.F., "Studies on the steady-shear behaviour of electrorheological suspensions", **Langmuir**, 6: 15-24 (1990).
112. 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).
113. See, H., Tamura, H., Doi, M., "The Role of Water Capillary Forces in Electrorheological Fluids", **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 26: 746 (1993).

114. Lee, H. J., Chin, B. D., Yang, S. M., Park, O. O., "Surfactant Effect on the Stability and Electrorheological Properties of Polyaniline Particle Suspensions", *Journal of Colloid And Interface Science*, 206: 424-438 (1998).
115. Kim, Y.D., Klingenberg, D.J., "Two Roles of Nonionic Surfactants on the Electrorheological Response", *Journal of Colloidal and Interface Science*, 183: 568-578 (1996).
116. Uejima, H., "Dielectric mechanism and rheological properties of electro-fluids", *Japanase Journal of Applied Physics*, 11: 319-326 (1972).
117. Sakurai, R., See, H., Saito, T., Sumita, M., "Effect of Matrix Viscoelasticity on the Electrorheological Properties of Particle Suspension", *J. Non- Newtonian Fluid Mech.*, 81: 235-250 (1999).
118. Ramos-Tejada, M.M., Espin, M.J.,Perea, R., Delgado, A.V., "Electrorheology of suspensions of elongated geothite particles", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 159: 34-40 (2009).
119. Kim, S.G., Lim, J.Y., Sung, J.H., Choi, H.J., Seo,Y., "Emulsion polymerized polyaniline synthesized with dodecylbenzene-sulfonic acid and its electrorheological characteristics: Temperature effect", *Polymer*, 48: 6622-6631 (2007).
120. Yin, J., Zhao, X., "Temperature effect of rare earth-doped TiO₂ electrorheological fluids", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34: 2063–2067 (2001).
121. 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).
122. 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).
123. Hao T., "Electrorheological fluids", *Studies in Interface Science*, Bölüm 4: 130 (2005).
124. Shchipunov, Y.A., Dürschmidt, T., Hoffman, H., "Electrorheological Effects in Lecithin Organogels with water and Glycerol", *J. Colloid and Interface Science*, 212: 390-341 (1999).
125. Yin, J.B., Zhao, X.P., "Electrorheological fluids based on glycerol-activated titania gel particales and silion oil with high yield stregh", *Journal of Colloid Interface Science*, 257: 228-236 (2003).

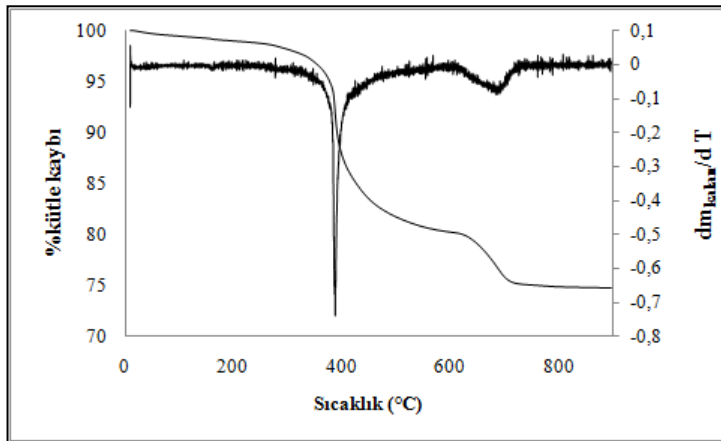
126. Hiamtup, P., Sirivat, A., Jamieson, A. M., "Electrorheological properties of polyaniline suspensions: Field-induced liquid to solid transition and residual gel structure", *Journal of Colloid Interface Science*, 295: 270-278 (2006).
127. Chotpattanaont, D., Sirivat, A., Jamieson, A.M., "Creep and recovery behaviors of a polythiophene-based electrorheological fluids", *Polymer*, 47: 3568-3575 (2006).
128. Hiamtup, P., Sirivat, A., Jamieson, A.M., "Hysteresis and strain hardening in the creep response of polyaniline ER fluid", *Journal of Colloid Interface Science*, 325: 122-129 (2008).
129. Ruggles-Wrenn, M.B., Whiting, B.A., "Cyclic Creep and recovery behavior of NextelTM720/alumina ceramic composite at 1200°C", *Materials Science and Engineering A*, 528:1848-1856 (2011).
130. Milhans, J., Khaleel, M., Sun, X., Tehrani, M., Al-Haik, M., Garmestani, H., "Creep properties of solid oxide fuel cell glass-ceramic seal G18", *Journal of Power Sources*, 195: 3631-3635 (2010).
131. Tehrani, M., Safdari, M., Al-Haik, M.S., "Nanocharacterization of Creep Behaviour of Multiwall Carbon Nanotubes/Epoxy Nanocomposite", *International journal of Plasticity*, DOI:10.1016/j.iplas.2010.10.005 (2011).
132. Jia, Y., Peng, K., Gong, X., Zhang, Z., "Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composite", *International journal of plasticity*, DOI:10.1016/j.iplas.2011.02.004(2011).
133. Balan, C., Broboana, D., Gheorghiu, E., Vekas, L., "Rheological characterization of complex fluids in electro-magnetic fields", *J. Nonnewtonian Fluid Mech.*, 154: 22-30 (2008).
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

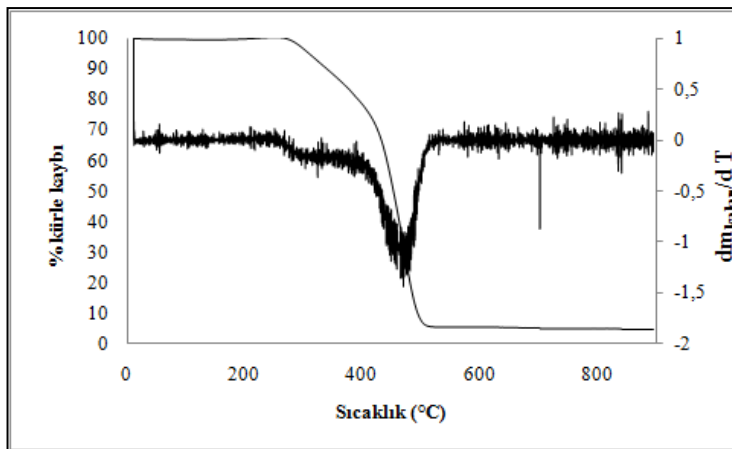
EK 1 Isıl Analiz Eğrileri (TGA/DSC)



Şekil 1.1. Kolemanit TG-DTA eğrisi (ETİ MADEN MUD.)

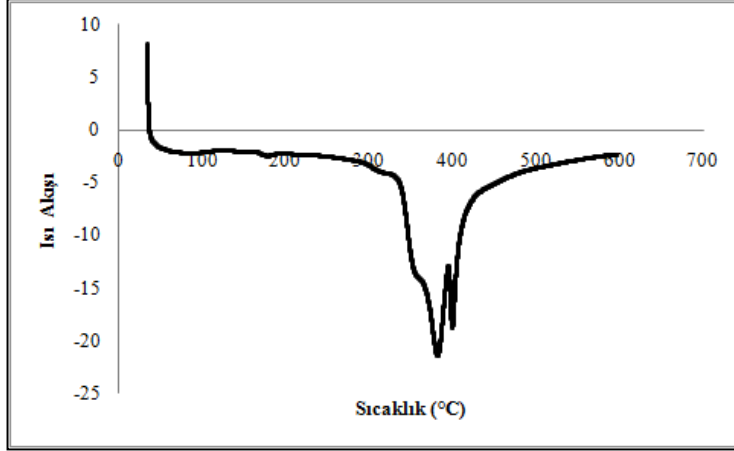


Şekil 1.2. Kolemanite ait TGA ve dTGA eğrileri

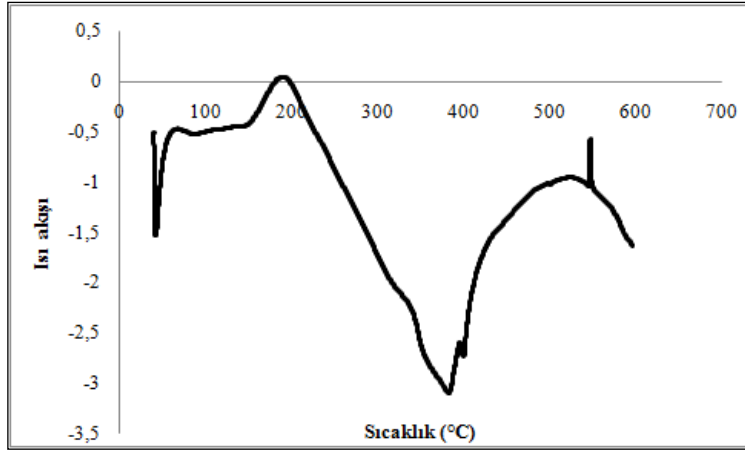


Şekil 1.3. PIn/kolemanit kompozite ait TGA ve dTGA eğrileri

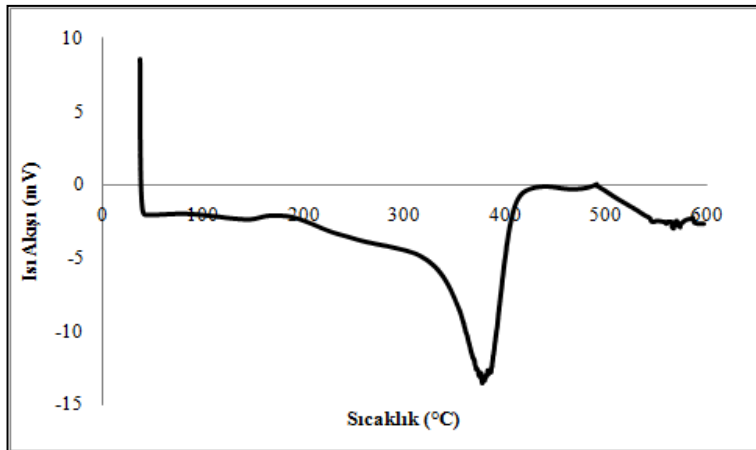
EK 1 (devam) Isıl Analiz Eğrileri (TGA/DSC)



Şekil 1.4. Kolemanite ait DSC eğrisi

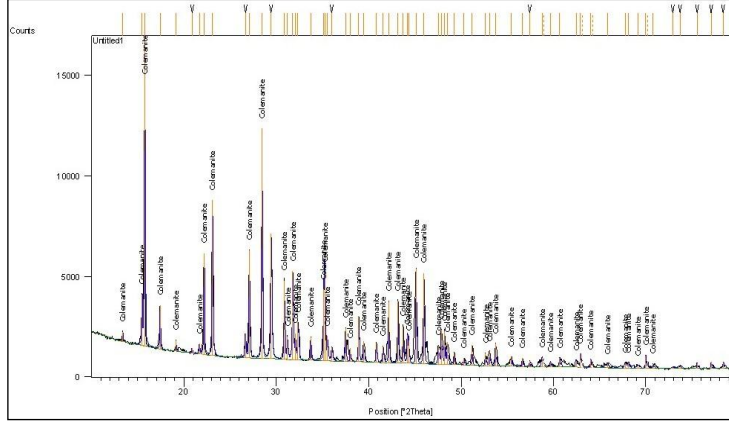


Şekil 1.5. PIn/kolemanit kompozite ait DSC eğrisi

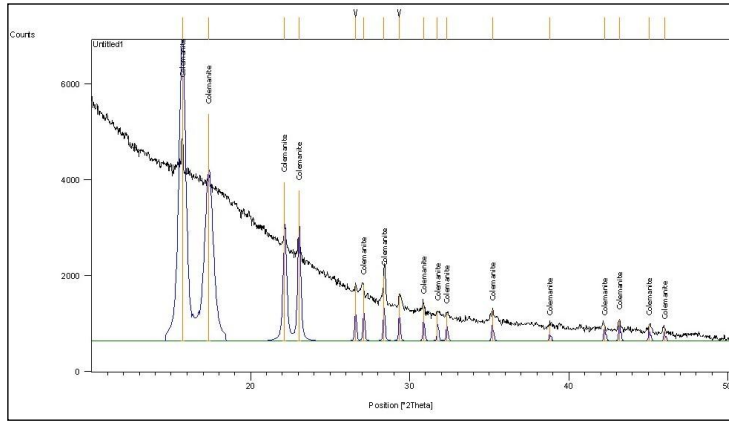


Şekil 1.6. PIn'e ait DSC eğrisi

EK 2 XRD grafikleri

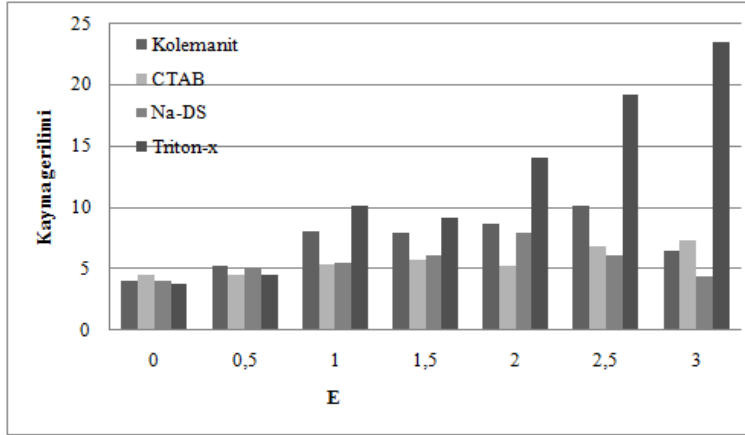


Şekil 2.1. Kolemanite ait X-pert High Score Plus programı yardımıyla etiketlenmiş XRD grafiği

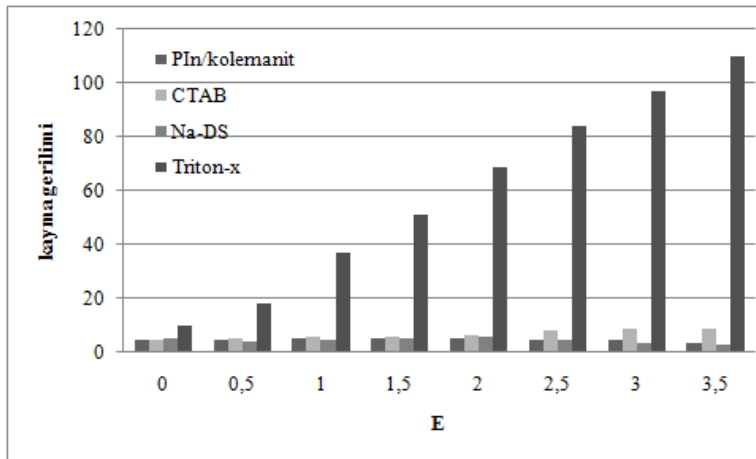


Şekil 2.2. PIn/kolemanit kompozite ait X-pert High Score Plus programı yardımıyla etiketlenmiş XRD grafiği

EK 3 Elektoreoloji Deney Sonuçları

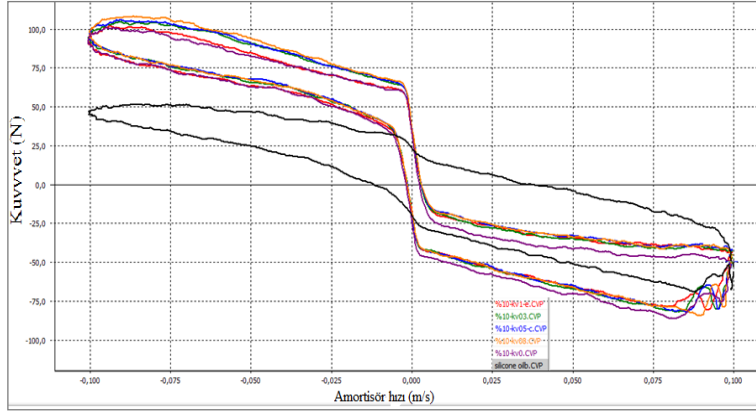


Şekil 3.1. Farklı yüzey aktif madde varlığında elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimine etkisi Numune: Kolemanit $\phi = \%15$ $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

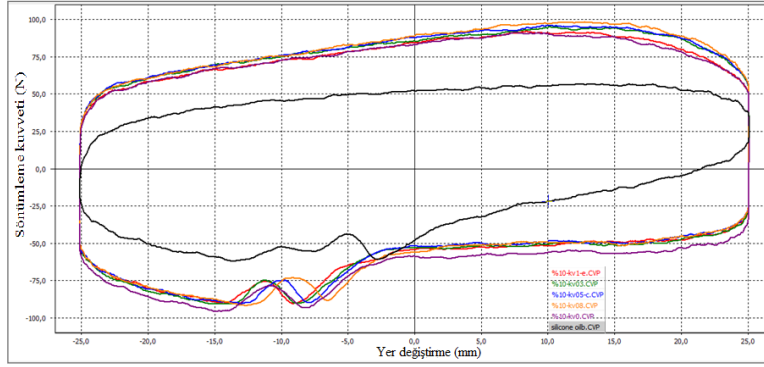


Şekil 3.2. Farklı yüzey aktif madde varlığında elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimine etkisi Numune: PIn/kolemanit $\phi = \%15$ $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

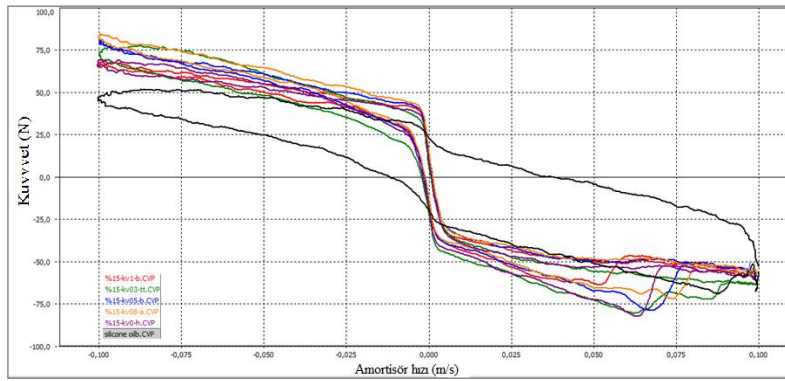
EK 4 Amortisör Deneyleri



Ek 4.1. %10 Kolemanit/SO sisteminin farklı E değerlerinde amortisör hızı- kuvvet eğrisi

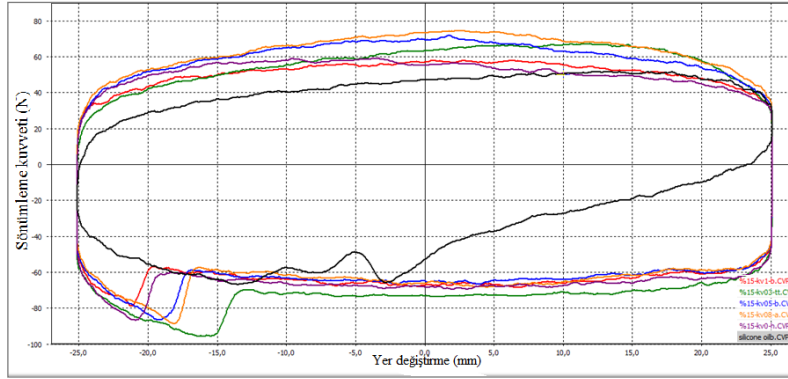
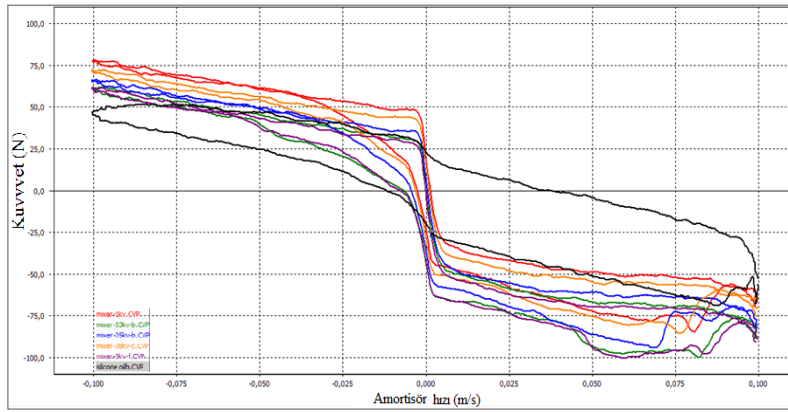
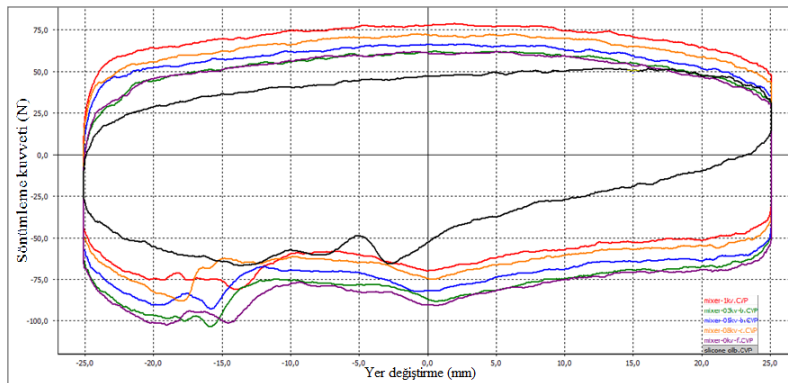


Ek 4.2. %10 Kolemanit/SO sisteminin Farklı E değerlerinde yerdeğiştirme-sönümlene eğrileri



Ek 4.3. %15 Kolemanit/SO sisteminin farklı E değerlerinde amortisör hızı- kuvvet eğrisi

EK 4 (devam) Amortisör Deneyleri

Ek 4.4. %15 Kolemanit/SO sisteminin farklı E değerlerinde yer değiştirme-sönümlene eğrileriEk 4.5. %10 PIn/kolemanit/SO sisteminin farklı E değerlerinde amortisör hızı-kuvvet eğrisiEk 4.6. %10 PIn/kolemanit/SO sisteminin Farklı E değerlerinde yer değiştirme-sönümlene eğrileri

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Soyadı, adı	ÇETİN, Berrak
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi ve yeri	30. 06. 1987- Çankaya- Ankara
Medeni hali	Bekar
e-mail	berrakcetin@gmail.com

Eğitim Derece**Eğitim Birimi****Mezuniyet Tarihi**

Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2009
Lise	Çankaya Lisesi (YDA)	2005

İş Deneyimi**Yıl****Yer****Görev**

2009-2010	Gazi Üniversitesi	Öğrenci asistanlığı
2010-2011	Gazi Üniversitesi	Öğrenci asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce, Fransızca