

**POLİİNDEN/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Serkan GÜZEL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2010
ANKARA**

Serkan GÜZEL tarafından hazırlanan “POLİİNDEN/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

.....

Tez Danışmanı, Fizikokimya Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Cevdet KAYNAK

.....

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ODTÜ

Prof. Dr. Bekir SARI

.....

Fizikokimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

.....

Tez Danışmanı, Fizikokimya Anabilim Dalı

Tarih 28 / 01 / 2010

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Serkan GÜZEL

**POLİİNDEN/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Serkan GÜZEL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2010**

ÖZET

Bu çalışmada, önce FeCl_3 yükseltgen tuzu kullanılarak poliinden (PIn) sentezlendi. İkinci aşamada; Öncelikle ham bentonit, zenginleştirme prosesine tabi tutularak Na-montmorillonit (Na-MMT) içeriği artırıldı. Zenginleştirme işleminin ardından metilen mavisi testiyle katyon değiştirme kapasitesi 76 meq/100 g kil olarak belirlendi. Na-MMT, setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB) kuvaterner amonyum tuzu ile modifiye edilerek organo-montmorillonit (O-MMT) hazırlandı. Daha sonra sırasıyla üç farklı yüzdede PIn içeren K1 [PIn(%94,5)/O-MMT(%5,5)], K2 [PIn(%92,8)/O-MMT(%7,2)] ve K3 [PIn(%87,9)/O-MMT(%12,1)] PIn/O-MMT nanokompozitleri sentezlendi. Hazırlanan PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIn/O-MMT numuneleri FTIR spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA), X-ışınları kırınımı (XRD), element analizi, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik duyarlılık, yoğunluk, tanecik boyutu ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve zeta potansiyeli çalışmaları ile karakterize edildi. Karakterizasyon sonuçlarından K1 nanokompozitin dağılmış tabakalı (exfoliate), K2 ve K3 nanokompozitlerin ise aralanmış tabakalı (interkalate) yapıda oldukları ve PIn/O-MMT nanokompozitlerin başarıyla sentezlendiği anlaşıldı. PIn, K1, K2 ve K3 numunelerin silikon yağı (SO) içerisinde bir seri hacim kesrinde (%5-25, V/V) süspansiyonları hazırlandı. Bu süspansiyonların çökeltme kararlılıkları

tespit edildi. Uygulanan dış elektrik alan kuvveti altında elektoreolojik (ER) aktivite gösterdikleri belirlendi. Süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine dağılan fazın hacim kesri, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklığın etkileri araştırıldı. Newtonian olmayan kayma incelmesi türünden reolojik davranış gözlemlendi. Ayrıca süspansiyonlara sürünme testleri uygulandı ve tersinir viskoelastik deformasyon gösterdikleri belirlendi. Son olarakda bentonit/SO süspansiyonların $E = 2,5$ kV/mm altında akıllı bir malzeme gibi davranarak otomobil amortisörünün titreşim sönümleme kabiliyetini %65 oranında artırdığı ve endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceği tespit edildi.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : Poliinden, montmorillonit, nanokompozitler, elektoreolojik akışkanlar, sürünme testleri, zeta potansiyeli
Sayfa Adedi : 126
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF
ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES OF
POLYINDENE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES
(M.Sc. Thesis)**

Serkan GÜZEL

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2010**

ABSTRACT

In this study, first polyindene (PIn) was synthesized using FeCl_3 as an oxidizing agent. Then, natural bentonite was enriched and content of Na-Montmorillonite (Na-MMT) increased. Cation exchange capacity of Na-MMT was determined as 76 meq/100 g clay by using methylene blue test. An organo-montmorillonite (O-MMT) was prepared from Na-MMT by cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) quaternary ammonium salt. Further, PIn/O-MMT nanocomposites were obtained with three different PIn content and coded as: K1 [PIn(94,5%)/O-MMT(5,5%)], K2 [PIn(92,8%)/O-MMT(7,2%)], K3 [PIn(87,9%)/O-MMT(12,1%)]. The samples of PIn, Na-MMT, O-MMT and PIn/O-MMT were characterized by FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), elemental analysis, conductivity, dielectric, magnetic susceptibility, density, particle size measurements, scanning electron microscopy (SEM) and zeta potential methods. Characterization results showed successfully prepared PIn/O-MMT nanocomposites having intercalation of K2 and K3, and exfoliation of K1 nano-composites structures. A series of volume fractions (5-25%, V/V) were prepared from PIn, K1, K2 and K3 samples in silicone oil (SO) and their sedimentation stabilities determined. The suspensions were subjected to an external electric field strength (E) and electrorheological (ER) activity observed. The effects of dispersed particle

volume fraction, shear rate, E, frequency and temperature onto ER activities of these suspensions were investigated, and a non-newtonian rheological behavior observed. Creep tests were applied to all the suspensions and recoverable viscoelastic deformations determined. Finally, a 65% vibration damping capacity was determined for bentonite/SO suspensions system using an automobile shock absorber under $E = 2,5 \text{ kV/mm}$, which may be classified as a smart material; and an important parameter for industrial applications.

Science Code	: 201.1.117
Key Words	: Polyindene, montmorillonite, nanocomposites, electrorheological fluids, creep tests, zeta potential
Page Numbers	: 126
Advisor	: Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarımda, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve reolojik ölçümlerde yardımcı olan Özlem EROL' a, öğütme işlemleri ve tanecik boyutu ölçümleri için Doç. Dr. İbrahim USLAN' a, DSC ve TGA analizleri için Doç. Dr. Ayşegül UYGUN ve Araş. Gör. Ayşe Gül YAVUZ'a, dielektrik ölçümleri için Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL'a, XRD ölçümleri için Yrd. Doç. Dr. M. Kemal ÖZTÜRK'e, amortisör titreşim sönümleme ölçümleri için Turgay ERGİN'e ve gerekli analizler için yardımlarından dolayı kimya bölümü uzmanlarına ve kimya bölümüne teşekkür ederim.

Yardımlarından dolayı kıymetli arkadaşım Ömer YUNUS GÜMÜŞ ve aynı laboratuvarı paylaştığımız tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

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

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim. (Bu tez çalışması Tübitak Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında desteklenmiştir. Proje No: 107T711).

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xvi
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi.....	3
2.2. Poliinden.....	4
2.3. Killer.....	6
2.3.1. Bentonit.....	8
2.3.2. Montmorillonit	8
2.3.3. Montmorillonitin modifikasyonu	10
2.4. Polimer/kil Nanokompozitler	12
2.4.1. Polimer/kil nanokompozitlerin sentez yöntemleri.....	13
2.4.2. Nanokompozitlerin sınıflandırılması	16
2.5. Zeta Potansiyeli.....	19
2.6. Elektoreoloji	20
2.6.1. ER materyaller.....	20

Sayfa

2.6.2. Elektoreolojik akışkanlarda yapı oluşumu.....	21
2.6.3. Elektoreolojik akışkanların reolojisi	22
2.6.4. ER etki üzerine etki eden önemli parametreler	25
2.7. Elektoreolojik Akışkanların Kullanım Alanları	29
2.8. Sürünme Testleri	30
3. DENEYSEL KISIM.....	32
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler.....	32
3.2.1. Vakum etüvü	33
3.2.2. Dijital kumpas	33
3.2.3. Dört nokta iletkenlik ölçer	33
3.2.4. Yoğunluk ölçümleri.....	35
3.2.5. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)	35
3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA)	35
3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	35
3.2.8. Element analizi	35
3.2.9. X-ışını kırınımı	36
3.2.10. Öğütme işlemi	36
3.2.11. Tanecik boyutu ölçümleri	36
3.2.12. Dielektrik sabiti tayini.....	37
3.2.13. Gouy terazisi.....	37
3.2.15. Çökelme kararlılığı	38

Sayfa

3.2.16. Zeta potansiyeli ölçümleri.....	38
3.2.17. Akış ölçümleri	40
3.2.18. Elektoreometre ile yapılan ölçümler	40
3.2.19. Otomobil amortisöründe yapılan titreşim sönümleme çalışmaları.....	41
3.3. Poliinden (PIn) Sentezi.....	41
3.4. Bentonitin Zenginleştirilmesi	42
3.5. Na-MMT'nin Katyon Değiştirme Kapasitesinin Belirlenmesi.....	42
3.6. Na-MMT'nin Modifiye Edilmesi.....	43
3.7. PIn/O-MMT Nanokompozitlerin Sentezi.....	44
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	45
4.1 PIn'in Polimerleşme Mekanizması	45
4.2 FTIR Analizi Sonuçları	45
4.3. Termal Analiz Sonuçları.....	49
4.4. XRD Analizi Sonuçları.....	54
4.5. Element Analizi Sonuçları.....	57
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları	59
4.7. PIn, Na-MMT ve PIn/O-MMT Nanokompozitlerin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Ölçümü Sonuçları	61
4.8. Dielektrik Sabiti Ölçümü Sonuçları	63
4.9. Tanecik Boyutu Ölçümü Sonuçları.....	64
4.10. Süspansiyonların Koloidal Kararlılıkları.....	67
4.11. Zeta Potansiyeli Ölçümleri	70
4.12. Elektoreolojik Ölçümler	77

Sayfa

4.12.1. Paralel levha elektrotlar ile yapılan akış ölçümleri.....	77
4.12.2. Elektoreometre ile yapılan elektoreolojik ölçümler	79
4.13. Titreşim Sönümleme Ölçüm Sonuçları	92
4.13.1. Elektoreometre ile yapılanlar	92
4.13.2. Otomobil amortisöründe yapılanlar	94
4.14. Sürünme Deneyleri.....	97
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	102
KAYNAKLAR.....	107
EKLER.....	118
EK-1 K2 ve K3 nanokompozitlerin FTIR spektrumu	119
EK-2 PIn'nin DSC eğrisi	120
EK-3 Na-MMT'nin XRD detay kil analizi	121
EK-4 K1 ve K3 nanokompozitlerin SEM görüntüsü	122
EK-5 K1 ve K3 nanokompozitlerin tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı	123
EK-6 Gerinimin zaman ile değişimi, Numune: K1	124
EK-7 Gerinimin zaman ile değişimi, Numune: K3	125
ÖZGEÇMİŞ.....	126

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1 Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri	4
Şekil 2.2. MMT'nin 2:1 tabakalı yapısı	9
Şekil 2.3. MMT'de tabakalar arasında katyon değişim prosesinin şematik gösterimi	11
Şekil 2.4. Alkil amonyum iyonlarının kil tabakaları arasında bulunma şekilleri:	12
Şekil 2.5. Yerinde polimerleşme yönteminin şematik gösterimi	14
Şekil 2.6. Çözeltiden polimerin interkalasyonu yönteminin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.7. Eriyik interkalasyon yönteminin şematik gösterimi	15
Şekil 2.8. Nanokompozitlerin inorganik bileşikleri.....	16
Şekil 2.9. Tabakalı silikat ve polimerin etkileşimiyle meydana gelen farklı çeşit kompozitlerin şematik gösterimi.	17
Şekil 2.10. Zeta potansiyelin oluşumu	19
Şekil 2.11. ER akışkanların sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.12. Viskozite olayı	23
Şekil 2.13. Bir ER akışkanda elektrik alan uygulandığında oluşan değişikliklerin şematik gösterilişi	26
Şekil 2.14. Lineer viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerininin zamanla değişimi	30
Şekil 2.15. Lineer olmayan viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerininin zamanla değişimi	31
Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü.....	34
Şekil 3.2. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökmenin şematik gösterimi.....	38
Şekil 4.1. PIn'in polimerleşme mekanizması.....	45
Şekil 4.2. FTIR spektrumu, (a) İnden, (b) PIn	46

Şekil	Sayfa
Şekil 4.3. FTIR spektrumu, (a) Na-MMT (b) O-MMT	47
Şekil 4.4. FTIR spektrumu, (a) PIn (b) O-MMT (c) K1	48
Şekil 4.5. PIn'nin TGA eğrisi.....	50
Şekil 4.6. Na-MMT'nin TGA eğrisi	51
Şekil 4.7. O-MMT'nin TGA eğrisi.....	52
Şekil 4.8. PIn/O-MMT nanokompozitlerin TGA eğrisi.....	53
Şekil 4.9. Na-MMT'nin XRD deseni	55
Şekil 4.10. O-MMT'nin XRD deseni	56
Şekil 4.11. Nanokompozitlerin XRD deseni.....	57
Şekil 4.12. Tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramları: a) O-MMT, b) PIn, c) K2	66
Şekil 4.13. Koloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi	69
Şekil 4.14. Koloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi. Numune: K2.....	69
Şekil 4.15. pH üzerine zamanın etkisi.	70
Şekil 4.16. Zeta potansiyeline pH nın etkisi.....	71
Şekil 4.17. Tek değerlikli (NaCl), çift değerlikli (BaCl ₂) ve üç değerlikli (AlCl ₃) katyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi	73
Şekil 4.18. Tek ve çift değerlikli anyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi....	74
Şekil 4.19. Katyonik (CTMAB), anyonik (NaDS) ve iyonik olmayan (Triton-X) yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeli üzerine etkisi.	75
Şekil 4.20. Sıcaklığın zeta potansiyeli üzerine etkisi.....	76
Şekil 4.21. Paralel plaka levha elektrotlar arasında ER akışkanının durumu:	77
Şekil 4.22. Süspansiyonlarının elektrik alan kuvveti ile akış sürelerinin değişimi, ...	78
Şekil 4.23. Akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi,.....	79
Şekil 4.24. Elektrik alan viskozite üzerine hacim kesrinin etkisi.	81

Şekil	Sayfa
Şekil 4.25. Kayma gerilimi üzerine hacim kesrinin etkisi	82
Şekil 4.26. Viskozite üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi.....	83
Şekil 4.27. Kayma gerilimi üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi.	84
Şekil 4.28. Viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin etkisi.	85
Şekil 4.29. Viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi	86
Şekil 4.30. Kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	89
Şekil 4.31. Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi	90
Şekil 4.32. Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi.....	91
Şekil 4.33. Elastik modül üzerine zamanın etkisi.....	92
Şekil 4.34. Elastik modülün üzerine frekansın etkisi.....	93
Şekil 4.35. Kayma gerilimi üzerine frekansın etkisi.....	93
Şekil 4.36. Gerinim üzerine frekansın etkisi	94
Şekil 4.37. Modifiye Skoda amortisörün salınım eğrileri.	95
Şekil 4.38. Modifiye Skoda amortisörün salınım eğrileri.	96
Şekil 4.39. Gerinimin zaman ile değişimi, Numune: PIn,	98
Şekil 4.40. Gerinimin zaman ile değişimi, Numune: K2	99

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı kil minerali türleri.....	7
Çizelge 4.1. Na-MMT ve O-MMT'nin FTIR spektrumu verileri	48
Çizelge 4.2. MMT, O-MMT, PIn ve PIn/O-MMT nanokompozitlerin TGA sonuçları	54
Çizelge 4.3. Ham Bentonit ve Na-MMT'nin element analizi sonuçları	57
Çizelge 4.4. O-MMT'nin CHN element analizi sonuçları.....	58
Çizelge 4.5. PIn'in element analizi sonuçları.....	58
Çizelge 4.6. PIn/O-MMT nanokompozitlerin element analizi sonuçları.....	59
Çizelge 4.7. PIn, Na-MMT ve PIN/O-MMT nanokompozitlerin %verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri.....	61
Çizelge 4.8. Numunelerin dielektrik sabiti sonuçları.....	63
Çizelge 4.9. Numunelerin tanecik büyüklükleri.....	65
Çizelge 4.10. Numunelerin yoğunluk, tanecik boyutu ve 25 gündeki ÇKO verileri	68
Çizelge 4.11. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi verileri.....	73

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. SEM görüntüleri (3000X): a) PIn, b) O-MMT	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celcius
$\text{\AA}$	Angstrom
τ	Kayma gerilimi
$\dot{\gamma}$	Kayma hızı
γ	Gerinim
ζ	Zeta potansiyeli
ϵ^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
$F_{\eta E}$	İndüklenmiş viskoz kuvvet
ϵ_2	Taneciklerin dielektrik sabiti
ρ	Tanecikler arası mesafe
ϕ	Hacim kesri
λ	Işın dalga boyu
Pa s	Paskal saniye

Kısaltmalar**Açıklama****CTMA**

Setiltrimetilamonyum iyonu

CTMAB

Setiltrimetilamonyum bromür

ÇKO

Çökelme kararlılığı oranı

DLS

Dinamik ışık saçılımı spektrometresi

E

Elektrik alan kuvveti

E_t

Eşik enerjisi

ER

Elektroreoloji

ERA

Elektroreolojik akışkanlar

FTIR

Fourier transform infrared spektrometresi

K1

%95 PIn içeren PIn/O-MMT nanokompoziti

K2

%90 PIn içeren PIn/O-MMT nanokompoziti

K3

%85 PIn içeren PIn/O-MMT nanokompoziti

MMT

Montmorillonit

NaDS

Sodyumdodesilsülfat

O-MMT

Organo-montmorillonit

PAn

Polianilin

PIn

Poliinden

PIN

Poliindol

PMMA

Polimetilmetakrilat

PPy

Polipirol

PAn

Polianilin

PVA

Poli(vinil alkol)

QAI

Kuaterner amonyum iyonu

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

SO

Silikon Yağı

T

Sıcaklık

TEM

Geçirmeli elektron mikroskobu

TGA

Termogravimetrik analiz

XRD

X - ışınları difraktometresi

1. GİRİŞ

Günümüzde polimer konusunda çalışan bilim adamlarının ilgi alanı, yeni polimer madde sentezinden ziyade polimerin mekanik, termal dayanıklılığı, çözücülere karşı direncin artırılması ve endüstride işlenebilme kolaylığının sağlanabilmesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi yönündedir. Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile kullanım alanlarının artması ve bu alanların bazılarında polimerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra iletken özelliklerinin de önemli duruma gelmesi sonucunda, polimerin iletken olabilme özellikleri de araştırılmış ve bunun sonucunda konjuge π bağlarına sahip olan anilin, pirol, tiyofen, indol, inden gibi az sayıda organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler sentezlenmiştir. İletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır [1].

Nanokompozitler polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıkların en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit sınıfıdır. Nanokompozitler, metaller ve dolgu kompozitlerden daha parlaktır ve maliyeti de düşüktür. Taşımada büyük enerji kazanımları sağlarlar. Ayrıca otomobillerin iç ve dış parçalarında kullanılarak parçaların mekanik dayanımını arttırmaları.

Organik ve inorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır [2].

Polimer/kil nanokompozitler saf polimerle kıyaslandığında mekanik özellikler, ısı kararlılık, yanma dayanımı, gaz-bariyer özellikleri, iyonik iletkenlik gibi üstün olan özelliklerinden dolayı büyük ölçüde ilgi toplamışlardır [3].

Kil mineralleri, tabakalı yapısından ve uygun ortamda kolayca dağılma özelliğinden dolayı nanokompozitlerin hazırlanmasında en çok kullanılan dolgu maddesidir [4]. Bunlardan montmorillonit (MMT) yaygın olarak bulunması, ucuzluğu, nano boyutta tabakalı yapıya sahip olması, kimyasal ve mekanik dayanımının yüksek olması

nedeniyle nanokompozit malzeme hazırlamada tercih edilmektedir. MMT, doğal olarak hidrofilik olması ve çoğu polimer ile uyumsuzluk göstermesi nedeniyle iyon değişim prosesine tabi tutularak tabakaları arası modifiye edilerek (genelde kuarterner alkil amonyum tuzları ile) organofilik hale getirilir. Modifikasyon hidrofobikliğin arttırılması yanında MMT tabakaları arasını da genişleterek organik monomerin adsorpsiyonunu olanaklı kılar [5].

Elektroreoloji (ER) elektrik alan kuvveti etkisi altında bir akışkanın, akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği bir bilim dalıdır. Elektroreolojik akışkanlar (ERA) ise yarı iletken bir malzemeden hazırlanan taneciklerin ya da yarı iletken sıvı kristal bir malzemenin yalıtkan bir sıvı ortamda dağıtılması ile elde edilirler. ERA'lar, çeşitli endüstriyel alanlarda titreşim sönümleyici olarak elektrik ve mekanik ara birimlerde kullanılabilirler [6].

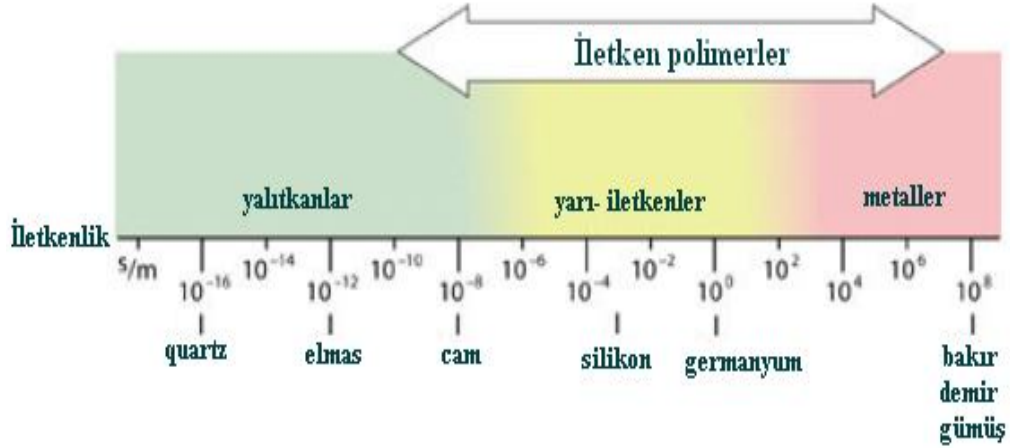
Bu çalışmada, ER özellikleri üstün bir malzeme hazırlamak amacıyla poliinden (PIn) ve organik olarak modifiye edilmiş MMT (O-MMT)'nin üstün özellikleri bir araya getirilerek nanokompozit sentezi amaçlandı. Bu amaçla önce $FeCl_3$ yükseltgen tuzu kullanılarak kimyasal yöntemle PIn sentezlendi. Sonra ham bentonit saflaştırılarak Na-MMT içeriği artırıldı ve setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB) ile modifiye edilerek O-MMT hazırlandı. Daha sonra yerinde polimerleşme yöntemi ile %5,5; 7,2; 12,1 O-MMT içeren PIn/O-MMT nanokompozitleri sentezlendi. Hazırlanan PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIn/O-MMT numuneleri çeşitli yöntemlerle karakterize edildi. Bu numunelerden silikon yağı (SO) ile hazırlanan süspansiyonların çökelme kararlılıkları tespit edildi ve ER aktiviteleri üzerine dağılan fazın hacim kesri, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklığın etkileri araştırıldı. Ayrıca süspansiyonlara sürünme testleri uygulanarak zaman içerisinde gösterdikleri deformasyonlar incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi

Bu konudaki ilk çalışmalar 1835 yılında anilinın yükseltgenmesi ile başladı ve sentezlenen polianilin için ilk defa "anilin siyahı" terimi kullanıldı. Birkaç yıl sonra, aromatik aminlerin kimyasal yükseltgenmesi ile polimerler sentezlendi. Daha sonraki yıllarda sulu sülfürik asit çözeltisinde anilin elektrokimyasal olarak yükseltgenerek platin elektrot üzerinde koyu kahve renkli bir çökelek şeklinde polianilin elde edildi. 20. yüzyılın ortalarına kadar kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile iletken polimer sentezine yönelik ileri araştırmalar yapılmadı. Sonraki yıllarda polimerlerin iletkenlikleri fark edildi ve iletken polimer terimi literatüre girdi. İletken polimerlerle ilgili yoğun çalışmalar 1975'de polisülfür nitrilin düşük sıcaklıklarda iletkenlik göstermesi ile yoğunlaştı. Bu konuda ilk önemli çalışma, 1977 yılında poliasetilenin iyot ile hazırlanan tuzunun bakırla yarışacak seviyede iletkenlik göstermesi ile başladı. İletkenliğin polimer zinciri içindeki elektronların bir hareketi gibi gözükmesi çok hızlı gelişen "sentetik metaller" adı altında bir bilim dalının ortaya çıkmasına sebep oldu [1]. İletken polimer çalışmaları sonucunda proteinli maddelerin de fotoiletkenlik özelliğe sahip olduğu ortaya koyuldu ve bunun sonucunda bazı organik katı polimerler ve diğer maddeler elektrofiziksel açıdan incelendi [7]. Günümüzde ise, iletken polimerlerin sentezlenmesi ve özelliklerinin incelenmesine yönelik pek çok çalışmalar yürütölmektedir.

Polikonjuge polimerler normal hallerinde elektriğı iletmezler. Ancak yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilebilir [8]. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^2 \text{ Sm}^{-1}$ aralığında değişmektedir [9]. Şekil 2.1'de göröldüğü gibi iletken polimerlerin iletkenlikleri geniş bir aralığa yayılır.



Şekil 2.1. Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri [10]

Genel olarak konjuge elektronik yapı içeren iletken polimerler üç ana grupta sınıflandırılır: (i) aromatik hidrokarbonlar (örneğin, polianilin), (ii) heterohalkalı yapılar (örneğin, politiyofen ve polipirol) ve (iii) alifatik hidrokarbonlar (örneğin, poliasetilen) [11].

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

2.2. Poliinden

İnden petrokimyasal endüstrinin bir yan ürünüdür; kömürün kuru distilasyonu ile elde edilir ve çok değerli özelliklerdeki polimerik maddelerin hazırlanması için ucuz bir ham madde kaynağıdır [12, 13] Poliindenin halkalı yapısından dolayı fenil halkaları ana zincir boyunca yatay olarak dizilmiştir; bu nedenle poliinden tekrarlanan birimi yaklaşık olarak bir düzlemsel yapı oluşturur. Bu eşsiz yapı poliindene yüksek bir camsı geçiş sıcaklığı sağlar. Bu nedenle poliinden çok uzun

zamandır iyi bilinen bir madde olmakla beraber son yıllarda daha fazla ilgi odağı olmuştur [14].

İnden ile yapılan çalışmalardan birinde SbCl_6 başlatıcısı kullanılarak polimerleşme derecesi 15 olan poliinden sentezlenirken, SnCl_4 kullanımıyla da polimerleşme derecesi 20 olan çeşitli düşük mol kütleli birimler elde edilmiştir. Önceki çalışmaların hiçbirinde indenin polimerleşme mekanizması aydınlatılamamıştır. İnden ve inden türevlerinin katyonik polimerleşmesi daha sonraki yıllarda tartışılmış ve karmaşık çalışmalara da rastlanmıştır [15, 16]. İnden daha sonraki yıllarda çeşitli başlatıcıların kullanımıyla kimyasal yöntemle polimerleştirilmiştir [17]. Eckard ve ark. (1971) yaptığı çalışmada tropilyum hegzakloroantimon ($\text{C}_7\text{H}_7^+\text{SbCl}_5^-$) başlatıcı sistemi ile 22°C 'da metilendiklorür (CH_2Cl_2) çözücüsü kullanılarak $2,3 \times 10^{-3}$ M derişimli çözeltide gerçekleştirilen polimerleşmede, 15 dakikada %97 verimle poliinden elde edilmiştir [18]. Palton ve ark. (1993) yaptığı çalışmada ise kümil klorür/titanyumtetraklorür ($\text{CumCl}/\text{TiCl}_4$) başlatıcı sistemi kullanılarak ($-40 - +75^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, metilen diklorür (CH_2Cl_2) çözücüsünde 6 dakikada inden monomerinden katyonik polimerleşme ile %100 verimle poliinden elde edildiği rapor edilmiştir [19]. Kanaoka ve ark. (2002), triklorasetikasit/kalaytetraklorür ($\text{CCl}_3\text{COOH}/\text{SnCl}_4$) başlatıcı sistemini kullanarak, metanol çözücüsünde $0-78^\circ\text{C}$ 'da katyonik polimerleşme ile poliinden elde etmişlerdir [14].

1970'li yıllarda vinil, halkalı ve diğer monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleşmesi hakkında çalışmalar yayınlanmaya başlanmıştır. Bununla birlikte indenin elektrokimyasal polimerleşmesi Kikuchi dışında çalışılmamıştır. Yapılan çalışmalarda, LiClO_4 , asetonitril, asetikanhidrit çözelti ortamında polimerleşmeyi sağlamıştır. %20 gibi düşük bir verimle ürün elde etmiştir. Yüksek verimli ürünler elde etmek için, indenin elektrokimyasal polimerleştirilmesinde farklı destek elektrolit ve çözücüler kullanılmış ve farklı verimler elde edilmiştir [20, 21]. Bu amaç doğrultusunda poliindenin polipirol ile iki farklı elektrokimyasal yöntemle iletken kompozitleri sentezlenmiştir [22, 23]. Birinci yöntemde Ag/Ag^+ elektrota karşı 2,0 V asetonitril ortamında polimerleştirilmiştir. Daha sonra poliinden kaplı elektrot Ag/Ag^+ elektrota karşı 1,0 V'da polipirol kaplanmıştır. İkinci yöntemde ise

birinci yöntemin tersine polipirol kaplı elektrot üzerine yine aynı ortamda inden polimerleştirilmiştir. Elektrot yüzeyinden kolayca soyulabilen elektot ve çözelti kısmının aynı iletkenliğe sahip olduğu siyah filmler elde edilmiştir. Farklı derişimlerde tuzun (tetrabutilamonyum tetrafloraborat) uygulanması sonucunda $1 - 0,01 \text{ Scm}^{-1}$ arasında değışen iletken filmler hazırlanmıştır.

2.3. Killer

Kilin tanımı ilk defa 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastiklik, tane boyutu ve pişirilince sertleşmeyi içeren esaslar çoğunlukla sabit kalmışsa da, bu tanım günümüze kadar birçok kez değıştirilmiştir. Kil, doğal olarak oluşmuş, ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen malzemelere denir. Kil mineralleri, sulu alüminyum silikat yapısındadır. Fakat bazı minerallerde alüminyum yerine demir veya magnezyum bulunur.

Doğadaki killer, iki veya daha çok kil mineralinin karışımıdır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemesi, organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içermektedir. Bununla birlikte küçük miktardaki bir bileşen ile kilin özellikleri büyük ölçüde değışebilir. Özellikle kildeki MMT yüzdesi, kilin plastisitesini önemli ölçüde değıştirebilir.

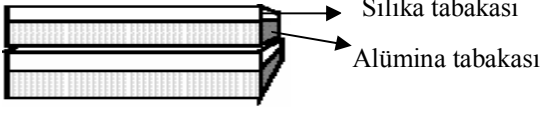
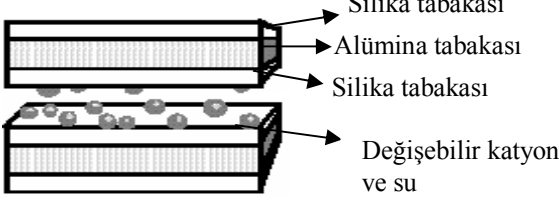
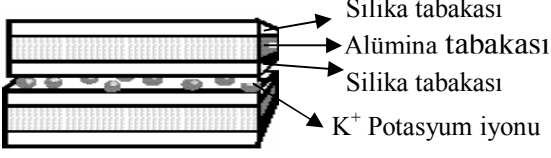
Killer, yüksek yüzey alanlarından dolayı iyi adsorplama özelliğı gösterirler. Ancak hidrofilik karakterde olduklarından suda fazla çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler hariç, organik moleküllere karşı gösterdikleri adsorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür.

Kil parçacıkları tamamen veya kısmen koloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun sürelerde süspansiyon halinde kalabilirler. Elektrolitler tarafından yüzdürülebilirler, çözeltiden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde bir değışiklik olduğundan diğierleri ile yer değıştirebilirler. Aynı

zamanda küçük boyutlarının etkisiyle, kil tanecikleri su ve organik maddeleri adsorplama yetenekleri sebebiyle plastiklik kazanırlar, diğer bir deyişle ıslandığında biçimlendirilebilirler.

Genel olarak tabakalı silikat kil mineralleri üç ana gruba ayrılabilir: kaolinit, smektit, illit ya da mika grubu [24].

Çizelge 2.1. Bazı kil minerali türleri

Kil Türleri	Özellikleri
<u>Kaolin</u>  $Al_2[(OH)_2(Si_2O_5)]$	Kaolin tanecikleri yaklaşık 1 µm çapında ve 0,1 µm kalınlığında Çok az şişme özelliği gösterir Seramikler için kullanılırlar
<u>Montmorillonit (Smektit)</u>  $Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^{+}_{0,66}nH_2O$ M^{+} : Değişebilir katyonlar n: Katmanlar arası suyun mol olarak miktarı	Na-MMT tabakaları oldukça küçük, genellikle tek kristal tabakası şeklinde ve kalınlığı yaklaşık 1nm'dir Na-MMT şişme özelliği gösterir Ca-MMT az şişme özelliği gösterir
<u>İllit</u>  $KAl_2[(OH)_2(AlSi_3O_{10})]$	Birim katmanında, iki silika tabakası arasında alümina tabakası yer alır ve tabakalar arasında K^{+} katyonu bulunur İllit tanecikleri oldukça küçük ve genellikle 10 nm boyutundadır

Killer hakkında modern bilgilerin çoğu XRD analizleri ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmiştir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanabilir, kimyasal bileşimdeki anormallikler açıklanabilir [25].

2.3.1. Bentonit

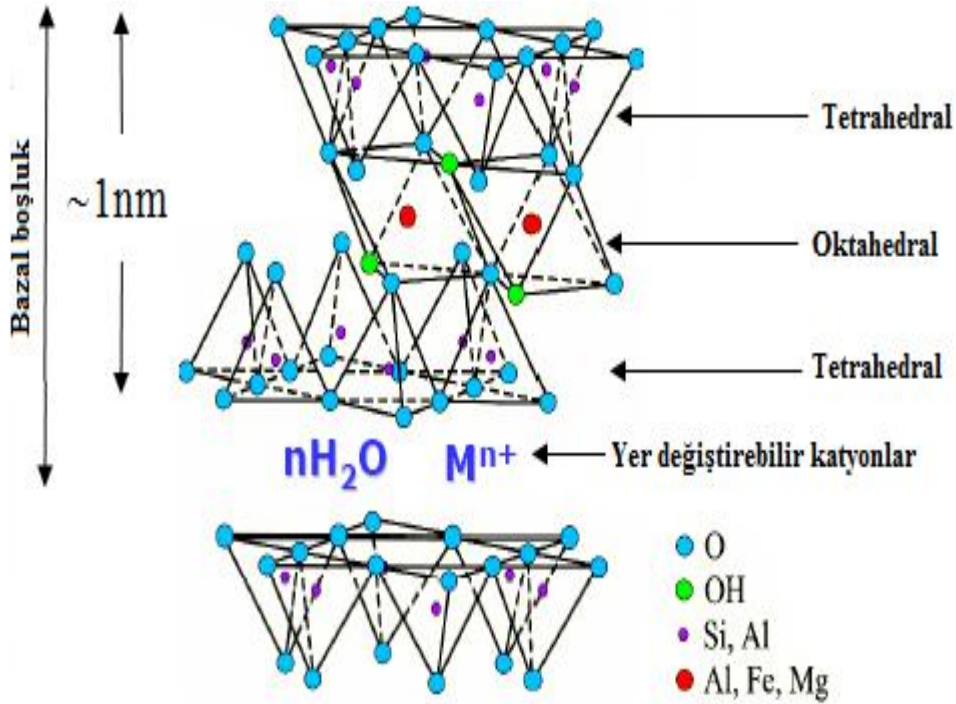
Bentonit, başlangıçta Wyoming’de (USA) Ford-Benton yakınlarında bulunmuştur. Koloidal özellik gösteren, plastikliği yüksek olan bir kil çeşididir. ABD’de bentonit adı altında tanınmıştır. Daha sonra Fransa’nın Montmorillon bölgesinde de aynı kil bulunduğu için bu kil mineraline Montmorillonit adı verilmiştir. Bentonitle birlikte yapısında kuvars, mika, feldspat, pirit ve bazı mineraller bulunur.

Ana kil minerali MMT ya da smektit grubun bir başka elemanı olan killere özel olarak “bentonit” adı verilmiştir. Bentonit, volkanik kül veya tuf gibi, camsı volkanik malzemenin kimyasal ayrışmasıyla ve bozulmasıyla ortaya çıkan ve son derece küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve büyük ölçüde koloidal silisten ibaret, yumuşak, şekillendirilebilir, gözenekli ve açık renkli bir kayadır.

Kimyasal özelliklerine göre iki gruba ayrılır. Sodyum bentonit ve kalsiyum bentonit olarak. Sodyum bentonit genelde ağırlıklı olarak sondaj bentoniti ve döküm bentoniti olarak işlenir ve kullanılır. Kalsiyum bentonit özellikle ağartma toprağı olarak işlenir ve kullanılır. Kalsiyum bentoniti su ile temasta kendi hacminin 2-3 katı kadar şişer ancak bu oran sodyum bentonitinde 8-10 kata kadar ulaşabilmektedir. Bentonitlerin rengi beyaz, gri, sarı, pembe veya yeşil olabilir. Yoğunluğu 1,6-2,8 g/cm³ arasındadır. İyon değişim kapasitesi yüksektir.

2.3.2. Montmorillonit

Filosilikat minerallerin smektit grubu killeri dâhil olan MMT, 2:1 tabakalı yapıya sahip olup, oktahedral alümina tabakasının iki tetrahedral silika tabakaları arasında sıkışmasıyla meydana gelen katmanlardan oluşmaktadır.



Şekil 2.2. MMT'nin 2:1 tabakalı yapısı

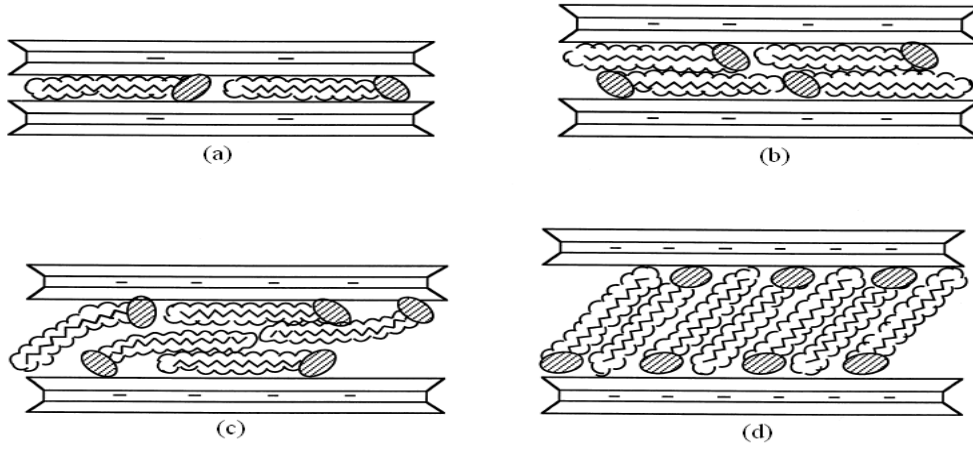
Şekil 2.2'de MMT'nin 2:1 tabakalı yapısı görülmektedir. Tabakalarda her bir tetrahedronun dört O atomundan üçü komşu tetrahedral yapılar tarafından paylaşılır. Her bir tetrahedronun dördüncü O atomu alümina oktahedral tabakasının OH grupları ile aynı düzlemindedir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut O atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını olanaklı kılar. MMT'de bir alümina tabakası O atomlarını iki tetrahedral tabaka ile paylaşır. Böylece bir oktahedral ve iki tetrahedral tabakadan oluşan yapı birim hücre olarak tanımlanır. Bu tabakalar birbirine iyonik bağlarla, her bir birim hücre ise birbirine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. MMT'nin kristal örgüsünde en üstteki ve tabandaki tüm pozisyonlar O atomları tarafından işgal edildiğinden bu tabakalar zayıf moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutunurlar. Çok sayıda birim hücrenin bir araya gelmesiyle MMT tanecikleri, bu taneciklerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de MMT minerali meydana gelir [26].

Silika tabakalarındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} , alümina tabakasındaki oktahedronların bazılarının merkezine ise Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve Li^{+} gibi yükseltgenme basamağı düşük küçük iyonların geçmesi nedeni ile mineral içinde negatif yük fazlalığı katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenir. Katmanlar arasında bulunan Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirdiklerinden değişebilen katyonlar olarak tanımlanır. MMT ve diğer kil minerallerinin 100 g'ı içerisinde bulunan değişebilen katyonların eşdeğer kütle sayısı “Katyon Değişim Kapasitesi, KDK” olarak tanımlanır [27]. Yük yoğunluğu ve yük yoğunluk dağılımı tabakadan tabakaya farklı olup MMT'nin KDK'sı 60-120 meq/100g MMT arasında değişir. Na^{+} iyonu katmanlar arasına çok miktarda suyun girmesine ve mineralin şişmesine yol açarken Ca^{+2} iyonu daha az suyun girmesine ve mineralin daha az şişmesine neden olur [28, 29].

MMT'nin düzlemsel silikat tabakalarının 1 nm kalınlık ile yüksek yanal boyuta sahip olması nedeniyle MMT'de yüksek en:boy oranı gözlenir [30]. Paralel bir şekilde organize olan tabakaların oluşturduğu van der Waals boşluğu tabakalar arası ya da galeri olarak, tek tabaka kalınlığı ve tabakalar arasının toplamı ise bazal boşluk ya da $d_{\text{aralık}}$ olarak adlandırılır [31]. MMT'de bahsedilen silika tabakaları katyon değişim kapasitesi, interkalasyon, şişme, gözeneklilik, katalitik aktivite ve sorpsiyon gibi ilginç özellikler sunar. Özellikle yüksek şişme kapasitesi polimerin etkin interkalasyonu için önemlidir [32]. MMT'nin bu özellikleri endüstriyel ve ticari uygulamalarda MMT'yi yararlı kılar. MMT kedi kumu, endüstriyel yağ absorbantı, filtrasyon ortamı, hayvan yemi katkısı ve tarımsal toprak iyileştirmede kullanılmaktadır [33].

2.3.3. Montmorillonitin modifikasyonu

Kil tabakaları hidrofilik ve çoğu polimer hidrofobiktir. Polimer ve kilin etkileşimini arttırmak için; kil inorganik katyonların iyon değişimi ile organofilik olana kadar



Şekil 2.4. Alkil amonyum iyonlarının kil tabakaları arasında bulunma şekilleri:
(a) tek tabaka, (b) ikili tabaka, (c) yalancı üç tabaka, (d) parafin yapısı

XRD yöntemi kil tabakaları arasına nüfuz eden moleküllerin yönlenmesi ve tabaka sayısı hakkında bilgi verir. Tabakalar arası yönlenmeyi molekülün boyutu ve buna bağlı olarak tabakalar arası genişlemenin ölçüsü olan $d_{aralık}$ değeriyle belirlemek mümkündür. Kil tabakaları arasına girme olayı kilin türü, tabaka yükü, genişletici molekülün boyutu, pH ve diğer deneysel şartlar gibi faktörlere bağlıdır [37, 38].

2.4. Polimer/Kil Nanokompozitler

Endüstriyel ve ekonomik aktivitelerdeki büyüme, artan kötü koşullara uygun yeni ve düşük maliyetli malzemeleri gerektirmektedir. Polimerler performanslarını iyileştirmek için çeşitli doğal ve sentetik bileşiklerle karıştırılırlar. Dolgu olarak adlandırılan inorganik bileşikler bu amaçla kullanılırlar [39]. Nanometre boyutlarındaki polimer/kil nanokompozitlere son zamanlarda olan ilgi bir polimer matrikse ilave edilen az miktardaki kilin sağladığı fiziksel özelliklerdeki iyileşmeden kaynaklanır [40].

İnorganik bir nano tanecik yeni nanokompozitler geliştirmek için mükemmel kuvvetlendirici ve destek verici malzemedir. Bir polimerin yapı ve özelliklerinin inorganik nano-taneciklerden büyük ölçüde farklı olduğu iyi bilinir. Örneğin polimerler düşük özgül ağırlığa, mükemmel dielektrik özelliklerine, yüksek

dayanıklılığa; inorganik nano tanecikler ise büyük sertliğe, iyi bir ısı dayanım özelliğine ve yüksek yüzey bağlanma enerjisine sahiptirler. Bundan dolayı, polimer ve inorganik taneciklerin birleştirilmesiyle kapsamlı mükemmel özelliklere sahip yeni nanokompozitlerin eldesi mümkündür [41].

Polimerik matriks materyalleri ve kil gibi sentetik tabakalı mineralleri içeren nanokompozit malzemeler iki çözünmeyen materyal için çözünürlüğü artırıcı özel ajanlar kullanarak tüm bileşenler arasındaki etkileşim entalpisi ayarlanarak hazırlanabilir [42].

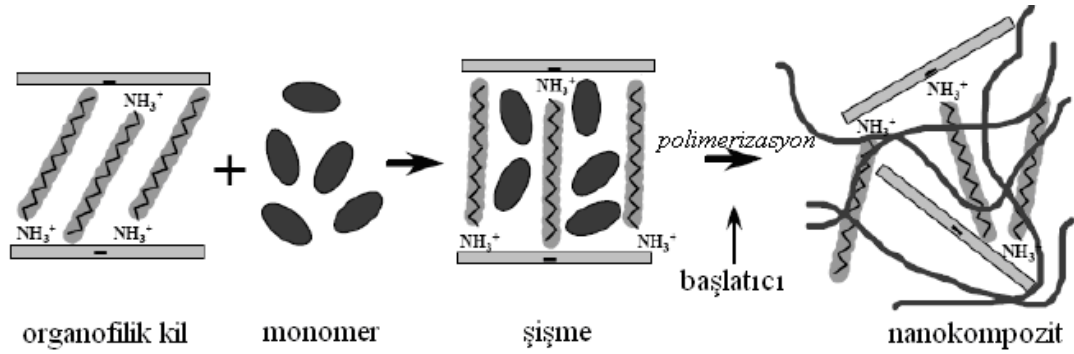
Polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması sadece polar polimerlerde başarılı olabilir ve polipropilen gibi (PP) apolar polimerlerde başarısızdır. PP'nin endüstriyel öneminden dolayı birkaç PP/kil çalışması yapılmış fakat çok pozitif sonuçlar elde edilememiştir [43].

2.4.1. Polimer/kil nanokompozitlerin sentez yöntemleri

Polimer-tabakalı silikat nanokompozit hazırlama yöntemleri başlangıç malzemesine ve işleme tekniğine göre üç ana gruba ayrılır: (i) yerinde (in-situ) polimerleşme, (ii) çözeltiden polimerin interkalasyonu, (iii) polimer eriyiğinden interkalasyon.

(i) Yerinde (in-situ) polimerleşme yöntemi

Bu yöntem; sıvı monomer içinde tabakalı silikatın şişmesi işlemidir. Monomer polimerizasyonu mineral kil tabakaları arasında gerçekleşir ve bunun sonucunda tabakalar arası uzaklık artar. Polimerizasyon ısı veya uygun bir başlatıcı ile başlatılır. Şekil 2.5'de yerinde polimerizasyon yöntemi şematik olarak gösterilmiştir [44].

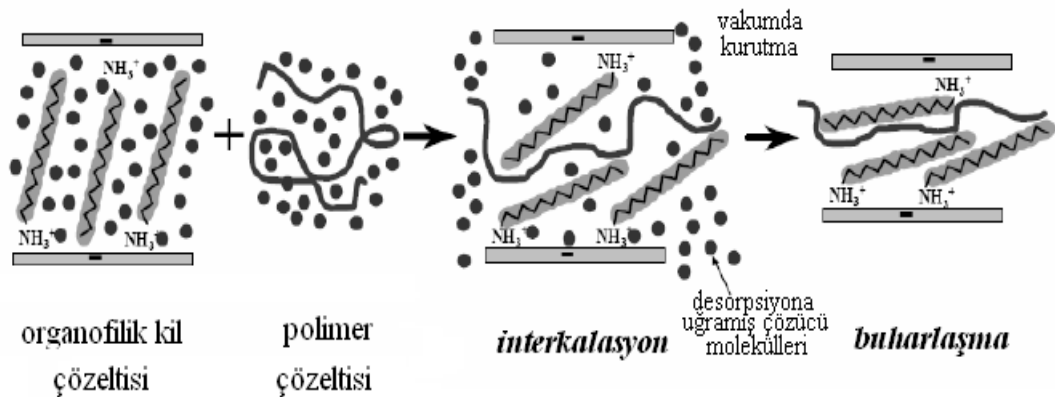


Şekil 2.5. Yerinde polimerleşme yönteminin şematik gösterimi

Yerinde polimerleşme, iletken polimer nanokompozit hazırlamada en çok kullanılan yöntemdir. Tabakalı silikat, monomer içeren çözelti ile şişirilir ve başlatıcı eklenerek polimer oluşumu tabakalar arasında gerçekleştirilir [45].

(ii) Çözeltiden polimerin interkalasyonu yöntemi

Polimer ve organokilin dağılımını sağlamak için bir çözücü kullanılır. Çözücünün uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı ve tabakalı silikat elde edilir. Şekil 2.6'de çözeltide polimerin interkalasyonu ile nanokompozit hazırlama yöntemi şematik olarak görülmektedir [31].

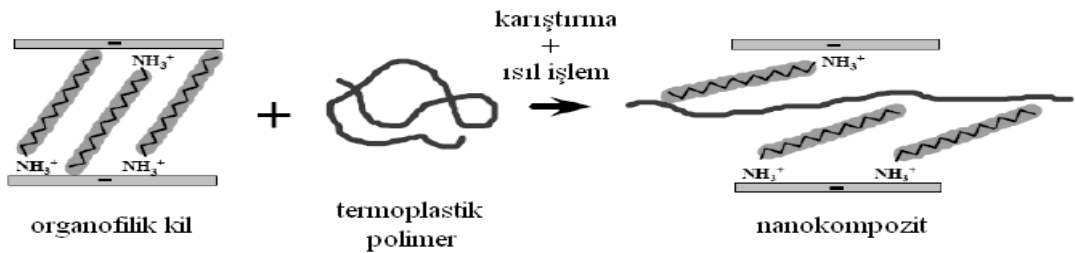


Şekil 2.6. Çözeltiden polimerin interkalasyonu yönteminin şematik gösterimi

Çözeltide silikat tabakaları arasına polimerlerin girmesini sağlayan yürütücü kuvvet, hapsedilmiş tabakalar arasındaki zincirlerin entropisindeki azalmayı sağlayan çözücü moleküllerinin desorpsiyonu ile kazanılan entropidir. Bu yöntemde yalnızca polimer/çözücü çifti için interkalasyon meydana gelir. Hiç polaritesi olmayan ya da az polar olan polimerlerin kil tabakaları arasına girmesi için uygun olup polimer-kil ayrılmış tabakalı ince filmlerin oluşmasını kolaylaştırır. Ancak ticari yönden, bu yöntem çevresel açıdan zararlı olan çözücülerin çok fazla miktarda kullanılmasını içerir [44].

(iii) Polimer eriyiğinden interkalasyon yöntemi

Erimiş durumdaki polimer matriks ile tabakalı silikatın karıştırılmasıdır. Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeterli derecede uygun olduğunda, polimer, kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı (intercalated) veya dağılmış tabaka yapılı (exfoliated) nanokompozit şeklinde ayırır. Şekil 2.7’de polimer eriyiğinden interkalasyon ile nanokompozit hazırlama yöntemi şematik görünümü verilmiştir. Bu yöntem polimer tabakalı silikat nanokompozit üretimi için basit, ekonomik ve çevresel açıdan zararsız olması nedeniyle daha uygundur. Çözücüye gerek yoktur [46].



Şekil 2.7. Eriyik interkalasyon yönteminin şematik gösterimi

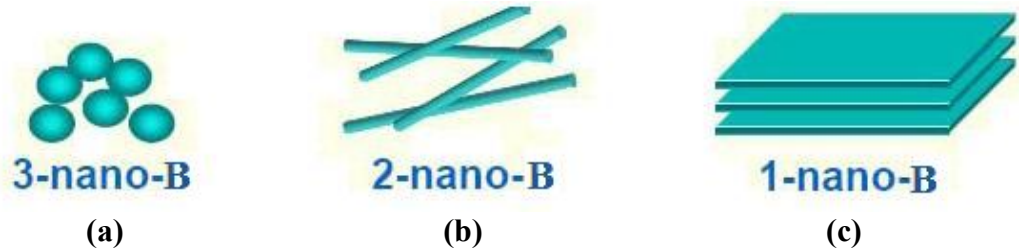
Nanokompozit sentezinde genel bir yöntem bulunmamasının başlıca nedeni sistemler arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklarla yöntemlerde kullanılan ekipmanların birbirinden farklı olmasıdır. Her polimer sistemi, istenilen ürün özellikleri ve proses verimliliğine dayalı olarak farklı proses koşulları gerektirmektedir. Bu farklılıklardan

dolayı da çalışmaların sonuçları birbirine eşdeğer olmamaktadır. Eriyik fazda karıştırma yönteminin en önemli avantajlarından biri de sanayide çokça kullanılmakta olan ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi sistemlere kolayca uygulanabilir olmasıdır [47].

2.4.2. Nanokompozitlerin sınıflandırılması

(i) Nanokompozitlerin boyutsal özelliklerine göre sınıflandırılması

Heterojen nano-yapının boyutsal özelliklerine göre nanokompozitleri 3 sınıfa ayırabiliriz [48]. Bunlar; küresel, lif veya tüp şeklinde ve silikat tabakalıdır. Nanokompozitlerin inorganik bileşenleri; zeolitler gibi üç boyutlu; kil, metal oksitler, metal fosfatlar gibi iki boyutlu ve tabakalı materyal zincirleri gibi bir boyutlu malzemelerdir.



Şekil 2.8. Nanokompozitlerin inorganik bileşikleri: (a) silika, (b) lifler, tüpler, (c) silikat tabakalar

Küresel nanokompozitler (3 boyutlu)

Küresel veya kısmen küre şeklindeki nano boyutlu tanecikler üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Bu taneciklerin bir polimer matrisi içinde dağıtılmasıyla birbirinden farklı yöntemlerin kullanıldığı sayısız deneme yapılmıştır. Bu sınıfta en çok kullanılanlar karbon siyahı, çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve silikattır.

Lif veya tüp şeklinde olan nanokompozitler (2 boyutlu)

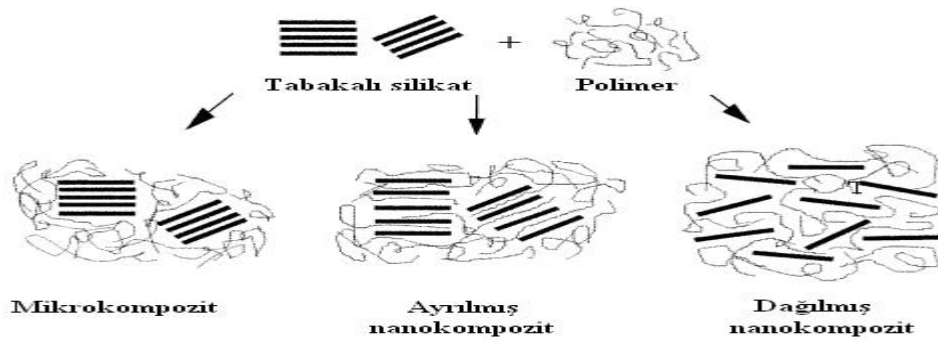
Nanotüp ve nanolifler 2 boyutlu bir yapıya sahiptirler ve mm uzunluğundadırlar. Bu malzemenin ileri seviyede mekanik ve elektriksel özellikleri vardır. Teorik ve deneysel araştırmalar; karbon nano tüplerin esnek olduğunu ispatlamıştır. Karbon nano tüpler, karbon atomlarına bağlı olarak çok düzgün bir yapıya sahiptirler.

Silikat Tabakalı Nanokompozitler (1 Boyutlu)

Bu tür nanokompozitte dolgu maddesi birkaç nm kalınlığında yüzlerce ya da binlerce tabakadan oluşur. Bu nanokompozitler polimer-tabakalı nanokompozitler adı altında toplanabilir. Bu malzemeler yalnızca kristalin tabakaları arasında polimerlerin (ya da monomerin sonradan polimerleşmesi ile) interkalasyonu ile elde edilir. Polimerin özel şartlar altında interkalasyonu için geniş çeşitliliği olan hem sentetik hem de doğal kristalin dolgu maddeleri vardır. Bunlar içinde doğal kil ve tabakalı silikatlara dayananlar, kolay bulunabilmeleri ve bunların interkalasyon kimyasının uzun zamandır çalışılan bir konu olması nedeniyle yaygın olarak incelenmektedir [48] Bentonit, hektorit ve saponit en çok kullanılan silikat tabakalarıdır [49].

(ii) Nanokompozitlerin yapısal olarak sınıflandırılması

Polimer tabakalı silikat kompozitler mikro yapılarına bağlı olarak üç gruba ayrılırlar. Şekil 2.9'da polimer tabakalı silikat kompozitlerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.9. Tabakalı silikat ve polimerin etkileşimiyle meydana gelen farklı çeşit kompozitlerin şematik gösterimi [49]

Mikrokompozit

Polimer zincirleri silikat galerileri arasına nüfuz edemediği zaman ve silikat tabakalarının yığın halde birbirine tutunduğu durumda mikrokompozit yapı elde edilir.

Ayrılmış (interkalate) nanokompozit

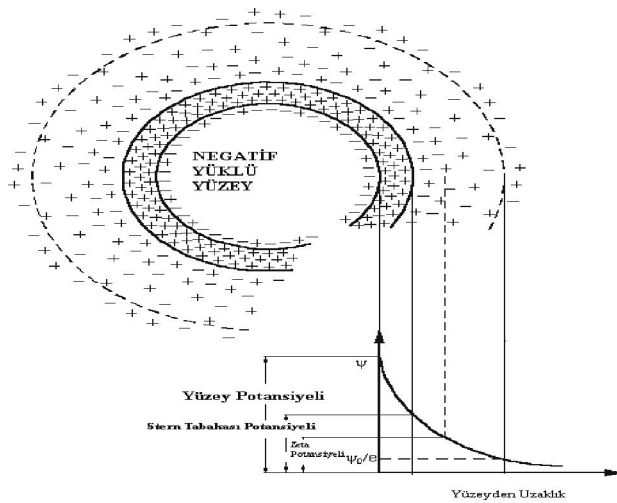
Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapı aralanmış tabaka yapısına sahip nanokompozittir (interkalate). Düşük geçirgenlik ve dielektrik güçlerinin yanında, non-lineer optik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri bu nanokompozitlerin en önemli özellikleridir. Aralanmış tabakalı nanokompozitler polimerlerin direk araya katılmaları ya da aralanmış tabakalı nanokompozit monomerlerinin ‘yerinde’ polimerizasyonu ile sentezlenirler [50].

Dağılmış (exfoliate) nanokompozit

Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı (exfoliate), polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılma yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapılı olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapılı nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen durumdur. XRD analiz yöntemlerinde, kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmez ve TEM (geçirmeli elektron mikroskobu) fotoğraflarında kil tabakalarının boyutları ve dağılımı açıkça görülebilir. Dağılmış tabakalı polimer/kil nanokompozit sentezinde en çok kullanılan yöntem ‘yerinde’ polimerizasyon yöntemidir.

2.5. Zeta Potansiyeli

Katı bir madde su içine konulduğu zaman, ortamda başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve sudaki H^+ ve OH^- iyonları nedeniyle katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır. Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen ve çeşitli iyonları ihtiva eden çözeltinin birbirine nazaran hareketleri elektro kinetik olayları meydana getirir. Yüzey ve zeta potansiyeli, elektriksel çift tabaka, Stern düzlemi, yoğun ve çift tabaka gibi olaylar elektro kinetiğin temel elemanlarıdır. Her tanecik, potansiyeli tayin eden karşıt iyonlar nedeniyle, sıvı içerisinde bir elektrik yüküne sahiptir. Bu sayede, tanecikler birbirlerini iter veya çekerler. Sıvı içinde, genel olarak katyonlar ve anyonlar bir denge halindedir. Tanecik yüzeyinde katyonlar en yoğun şekilde yer alırlar. Tanecik yüzeyinden itibaren bir molekül kalınlığındaki tabakaya “Stern tabakası”; bu noktadan başlayıp anyon ve katyonların dengeye ulaştığı mesafeye kadar olan tabakaya “difüz” tabaka; her ikisinin de birlikte olduğu sisteme ise “Elektriksel çift tabaka” denir. Katı tanecik yüzeyinin ölçülebilen elektrik yüküne “elektrokinetik potansiyel” veya “zeta potansiyel (ξ)” adı verilir. Bu potansiyel, tanecik yüzeyinden bir molekül kalınlığı uzaklıkta bulunan ve Stern düzlemi olarak adlandırılan hayali kesme düzleminde ölçülebilen potansiyeldir.



Şekil 2.10. Zeta potansiyelin oluşumu

2.6. Elektoreoloji

Elektoreoloji (ER), elektrik alana maruz kalan bir akışkanın, akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği bir bilim dalıdır. ER etki olarak bilinen bu etki birkaç milisaniye içerisinde 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 elektrik alan (E) ile reolojik özelliklerin (viskozite, gerilim verimi, kayma modülü vs.) kontrol edilebilmesi ve elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürebilmesi nedeniyle hareketli cihazlarda kullanılabilen akıllı malzemelerdir [51, 52].

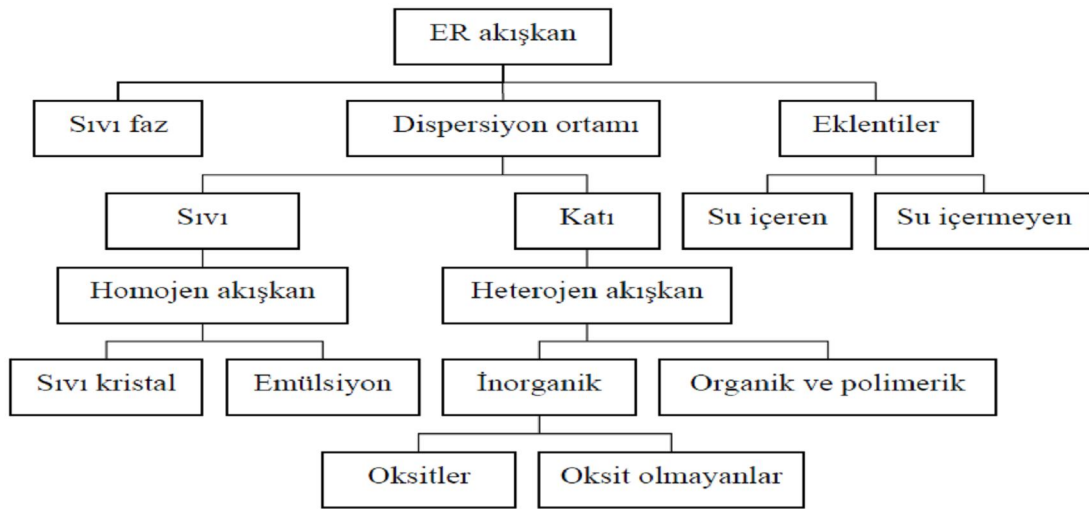
ER ve magnetoreolojik (MR) parçacıklarla aktif olarak çalışılmaya başlanması, 1940' larda Willis M. Winslow tarafından gerçekleştirildi. Winslow' un 1940' larda aldığı üç patentten [53, 54, 55] ilki 1947'de ER akışkanın tork şanzımanında uygulanmasıyla ilgili olarak verildi. Daha sonra araştırma sonuçlarını yayınlamasıyla ER bilimi doğmuş oldu ve onu keşfeden bilim adamının ismini alarak 'Winslow Etkisi' olarak da anıldı [56].

2.6.1. ER materyaller

Çoğu ER akışkanlar katı parçacıkların polar olmayan yalıtkan sıvılarda dağıtılmasıyla meydana gelir. Katı parçacıklar; iyonik kristal maddeler, genellikle yapılarında konjuge π bağı bulunduran organik ve polimerik yarı iletken maddeler ve elektronik iletken materyaller şeklinde sıralanabilir. Sıvı faz olarak genellikle polidimetilsiloksan yağı (silikon yağı), bitkisel yağlar, mineral yağı, parafin yağı ve klorlanmış hidrokarbon yağları gibi yağlar kullanılır. Bu yağlar, düşük iletkenlik ve yüksek bozunabilme kuvvetine sahip olmalıdır. İyi bir ER akışkan; (a) istenildiğinde 10 kPa'dan daha yüksek bir gerilime sahip olmalıdır, (b) $j = 20 \mu\text{Acm}^{-2}$ den daha az bir akım yoğunluğuna sahip olmalıdır, (c) geniş çalışma sıcaklığı aralığına sahip olmalı, $T = -30^\circ\text{C}$ ile $+120^\circ\text{C}$ arasında yüksek ER etkiye sahip olmalıdır, (d) kısa karşılık verme zamanına sahip olmalıdır, (ER akışkanlar 10^{-3} saniyede karşılık

verebilirler), (e) fiziksel ve kimyasal olarak dayanıklı olmalı, (f) çökelme ve maddenin bozunması gibi problemleri olmamalı, (g) tanecik boyutu $d_{0,5} = 0,1$ ile $100 \mu\text{m}$, (h) hacim kesri $\phi = \% 5-50$ ve (i) $E = 0,5$ ile 3 kV/mm olmalıdır [57].

Genellikle ER akışkanların çoğu için üç bileşenden söz edilir: (i) dağılan faz, (ii) dağıtıcı sıvı faz ve (iii) bazen ortama küçük miktarda ilave edilen inorganik tuzlar ve su gibi promoterlar (aktive edici). ER akışkanlar homojen ya da heterojen olabilir. Heterojen olanlar; inorganik, organik ya da polimerik tanecikler gibi maddeler, inorganik grup ise, oksit ve oksit olmayan materyalleri içerip bunlar tamamen farklı ER etkiye sahiptirler. Şekil 2.10'da ER akışkanların sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.11. ER akışkanların sınıflandırılması

2.6.2. Elektoreolojik akışkanlarda yapı oluşumu

ER akışkanda kullanılan taşıyıcı sıvı ile tanecikler arasındaki dielektriksel uyum, ER etkide artış sağlar. Polimerler elektriksel özelliklerinin modifiye edilebilirliklerine bağlı olarak ER malzemelerin önemli bir sınıfını oluştururlar. ER malzemelerin E etkisiyle viskozitelerinde birkaç milisaniyede gösterdikleri artış, titreşimin kontrol edilebilmesi ve enerjinin aktarılabilmesi için eşsiz bir mekanizma sergiler.

Yarı iletkenlerden daha düşük iletkenlik değerlerine sahip tanecik içeren süspansiyonların ER aktivitesi, genellikle hidrofilik katkılara bağlıdır. Bu hidrofilik etki, tanecik yüzeyini aktive ederek taneciklerin kutuplanmasına sebep olur. Hem organik hem de inorganik tanecikler için aktive edici olarak en çok su kullanılır. Katkı maddesi olarak yüzey aktif maddeler ve diğer polar sıvılar da önerilir [58].

ERA'ların E etkisiyle katımsı bir hal alması şöyle açıklanır: süspansiyonlara uygulanan E etkisiyle hemen hemen tüm tanecikler, zıt yüklü kutuplarının yan yana dizildiği bir yapı oluşturur. Bu zıt kutuplar arasındaki çekim kuvveti parçacıkları birbirine yapıştırır. Birbirini izleyen parçacıklar tıpkı ipe dizilen zincirler gibi uç uca eklenerek sıralanır. ER bir akışkan içerisinde parçacıklar tarafından oluşturulan zincirler akışkan kabının bir ucundan diğer ucuna doğru hızla büyür. ER etki bu zincirlerden meydana gelen kayma geriliminden kaynaklanır. Bir süspansiyonun kayma gerilimi büyük ölçüde dağılan tanecik hacim kesrine bağlıdır. Akışkan içindeki tanecik hacim kesri ne kadar fazla ise, akışkanın kayma gerilimi o kadar büyüktür.

2.6.3. Elektoreolojik akışkanların reolojisi

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

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

Bir malzemenin dıştan gelen bir etkiye karşı göstereceği mekanik davranış tersinir veya tersinmez deformasyonları içerir. Deformasyon ise malzemenin bilinen bir gerilim altında akması, akışkan davranış sergilemesi veya boyut değiştirmesidir.

Deformasyon tersinir ve tersinmez deformasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Tersinmez deformasyonda akmanın sürekliliği, enerjinin sürekliliğine bağlıdır. İş mekanik olarak geri kazanılmaz ve ısı olarak yok olur. Tersinir deformasyonda kullanılan enerji geri kazanılır.

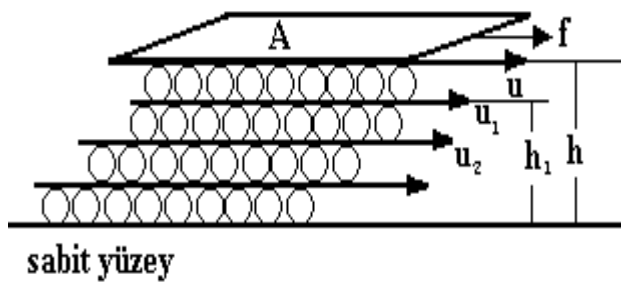
Bir viskoz akışkanın deformasyonu, kayma hızı ($\dot{\gamma}$) ile kayma gerilimine (τ) bağlıdır. Kayma gerilimi ve kayma hızı bilindiği zaman viskozite (η) ve kinematik viskozite (ν) hesaplanabilir:

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

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

ρ : yoğunluk (kg/m^3)

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Şekil 2.11’de viskozite olayı fiziksel olarak gösterilmektedir [59].



Şekil 2.12. Viskozite olayı. f: sürtünme kuvveti, A: Yüzey alanı, u: bağıl hız, h: tabaka kalınlığı

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

Newtonian'dır. ER özellik gösteren akışkanlar, Newtonian davranıştan sapma gösterirler ve Non-Newtonian akışkan olarak adlandırılırlar. Bu durumda kayma gerilimi kayma hızının üstel değerleriyle değişir. Reolojik akışkanlar için, kayma gerilimi aşağıdaki eşitlikten de hesaplanabilir [59]:

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

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

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

Bir ER akışkanın reolojik özellikleri, E uygulandığında, Newtonian' dan Bingham türü akışa geçiş sergiler. Bir ER akışkanın herhangi bir E değerinde kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki bağıntı, Eşitlik 2.5 ile verilmektedir [60].

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

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

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

Burada, τ_y limit akma gerilimi ve du/dy akma oranının hız gradientidir. Bu oran üzerindeki reolojik davranışlar Newtonian, altındaki davranışlar ise Non-Newtonian'dır.

ER akışkanların reolojisiyle ilgili verilmesi gereken bir başka kavram da Mason sayısıdır (M_n). Bu karakteristik sayı, viskoz kuvvetlerin elektriksel kuvvetlere oranı olarak tanımlanır [60].

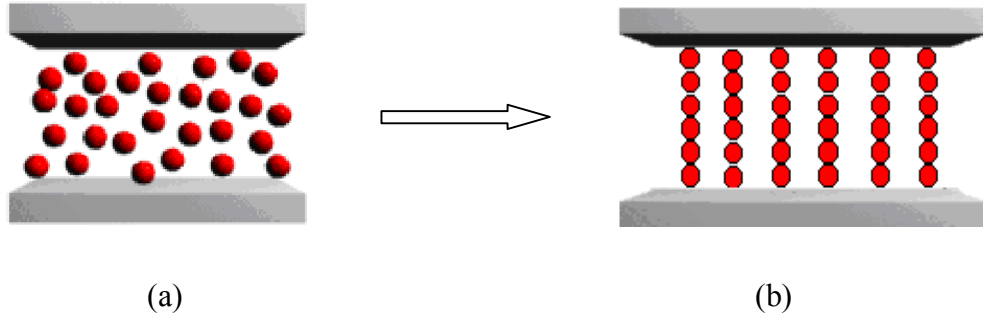
$$M_n = \frac{\text{Viskozite kuvveti}}{\text{Polarizasyon kuvveti}} \quad (2.7)$$

2.6.4. ER etki üzerine etki eden önemli parametreler

ER etki üzerine etki eden önemli parametreler, uygulanan elektrik alan kuvveti, kayma hızı, elektrik alan frekansı, tanecik iletkenliği, tanecik dielektrik özellikleri, tanecik hacim kesri, koloidal kararlılık, tanecik boyutu, sıcaklık, promoter içermesi, dağıtıcı yalıtkan sıvı ortam vb gibidir. Bu kısımda bu parametrelerin ER etki üzerine etkilerinden kısaca bahsedilecektir.

Elektrik alan kuvveti (E)

ER akışkanda, E uygulanmadan önce süspansiyondaki tanecikler rastgele dağılmışlardır. E uygulandığında polarize olmuş tanecikler etkileşir ve zincir oluşumu veya lif yapısı gözlenir. Bu olay tersinir olup, E uygulanınca akışkan katımsı bir hal alır, E kaldırılınca akışkan tekrar sıvı hale dönüşür. Bunun için genellikle DC güç kaynağı kullanılır. E nin büyüklüğü genellikle 0-10 kV/mm arasında olabilir. ER aktifliğin ilk gözlemlendiği E değerine ise eşik enerjisi (E_t) denir. ERA bu kritik değer altında ER etki göstermez, ancak E_t 'den daha yüksek E uygulandığında, τ yüksek değerlerde gözlenebilir. E ile τ 'nın doğrusal olarak arttığı bulunmuştur [61].



Şekil 2.13. Bir ER akışkanda elektrik alan uygulandığında oluşan değişikliklerin şematik gösterilişi. (a) Elektrik alan uygulanmadan önce (b) Elektrik alan uygulanmadan sonraki ER tanecikleri

Kayma hızı ($\dot{\gamma}$)

Viskoz akmada deformasyon $\dot{\gamma}$ ile τ değerine bağlıdır. τ ile $\dot{\gamma}$ doğru orantılıdır. Bu orantının sabiti ise η değerini verir. Eğer η kayma hızından bağımsız ise sıvı Newtonian veya ideal akışkan özelliğini gösterir. Bazı durumlarda ise η kayma hızındaki değişime bağlıdır. Pek çok durumda $\dot{\gamma}$ 'daki artış ile η 'nın azaldığı görülmüştür. Bu duruma “kayma incelmesi” veya “geçici viskozite kaybı” denir. $\dot{\gamma}$ 'daki artış ile η 'nın artış gösterdiği duruma ise “kayma kalınlaşması”, bu tür özellik gösteren akışkanlara da “dilatant akışkanlar” denir.

Elektrik alan frekansı (f)

ER çalışmaların pek çoğu DC elektrik alan altında (sabit frekansta), bazıları da AC elektrik alan altında (değişken frekansta) yapılmıştır. Alan frekansının ER aktivite üzerine etkisi değişkenlik göstermektedir. Gao ve Zhao, β -siklodekstrin polimeri ile aktivite değişimini incelemişlerdir. 100 Hz'ten sonra frekans artışı ile ER aktivitenin azaldığı kaydedilmiştir [62] Yılmaz ve ark. (2006) PMMA-b-PSt/SO sistemi ile yaptıkları çalışmada frekans artışı ile ER aktivitenin azaldığını rapor etmişlerdir [63].

Tanecik iletkenliği

Bir dış E altında ER etkinin artmasında polarizasyonun önemli bir rol oynadığı bilinir. Burada tanecik dielektrik özellikleri ve iletkenliği ER etkinin oluşumuna neden olur. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada taneciklerin 10^{-5} – 10^{-8} Sm^{-1} iletkenliğe sahip olduklarında iyi bir ER etki göstereceğini belirtmişlerdir [64]. Yüksek iletkenliğe sahip taneciklerin yüksek E değerlerinde elektriksel olarak bozulmaya uğradığı belirtilmektedir.

Tanecik dielektrik özelliği

ER mekanizmasının çoğu incelemelerinde ER etkide ara yüzey parçacık polarizasyonunun önemli bir rol oynadığına inanılır. Araştırmacılar parçacık polarizasyonunun kompleks dielektrik sabitiyle ilgili olduğunu belirtmişlerdir.

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte; ϵ' dielektrik sabiti ve ϵ'' ise dielektrik kaybı faktörüdür.

Polarizasyondaki iki parametrenin, yüksek ER davranışı için anahtar olabileceğı düşünülmektedir. Bu mekanizma ile yüksek ER aktif materyallerin ara yüzey polarizasyon yöntemi ve tüm ER aktif davranışları açıklanabilmektedir. ER akışkanlarda parçacıkların polarizasyon özelliği ve iletkenlik önemli rol oynamaktadır. Hao [65] ER etkinin ara yüzey polarizasyonu ile ilgili olduğunu ve ara yüzey polarizasyonunun ER akışkanın iletkenliği ve dielektrik sabiti tarafından belirlendiğini belirtmiştir. Hao'nun TiO_2 süspansiyonları ile yaptığı çalışmada yüksek dielektrik sabitinden dolayı iyi bir ER etki gözlenememiştir. Çünkü yüksek dielektrik sabitine sahip taneciklerde E altında yüksek dielektrik kaybı meydana gelmektedir. Gehin ve arkadaşları 10^{-9} Sm^{-1} iletkenliğe sahip olan silika süspansiyonların 1000 Hz frekansta dielektrik sabitinin 2,68 olduğunu bulmuşlar ve iyi bir ER performans gözlemlediklerini rapor etmişlerdir [66].

Tanecik hacim kesri

ER akışkanlar yalıtkan yağ içinde dağılmış taneciklerden oluşmuşlardır. Yalıtkan yağ içerisinde dağılmış ER aktif taneciklerin miktarının ölçüsü de tanecik hacim kesridir. Yağ içinde dağılmış taneciklerin miktarı arttıkça ER aktivitesi de artar fakat bununda bir sınırı vardır. Süspansiyon çok derişik olduğunda pasta kıvamını alır. Koloidal kararsızlık göstermeye başlar. $E = 0$ kV/mm iken dahi süspansiyon katımsı halde bulunabilir. E yokluğunda ER akış süresi kısa, E varlığında ise akış süresinin uzun olması istenir.

Bir ER süspansiyonda okunan gerilim ve viskozitenin büyüklüğünün değişimi tanecik hacim kesrine bağlıdır. Şahin ve arkadaşlarının polipirrol/SO süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada derişim arttıkça ER aktivitenin arttığı rapor edilmiştir [67]. Bu artış derişimin artmasıyla polarizasyon kuvvetlerinin artış göstermesi ve buna bağlı olarak ER aktivitenin artışı ifade eder.

Koloidal kararlılık

ER akışkanların uygulama alanları açısından sentez aşamasında karşılaşılan en büyük güçlüklerden bazıları koloidal kararlılık ve tortu bırakmadır. Bu durum akışkan sentezinde ilgiyi yarı iletken polimerler üzerine yoğunlaştırmıştır [68]. Koloidal olarak kararlı ve ER aktivite gösterebilecek polimerlerin sentezi bu aşamada önem kazanmaktadır [69].

Kararlı bir koloidal dispersiyondan beklenen uzun bir zaman aralığında dağılan fazın dağılma ortamında asılı kalmasıdır. Termodinamik olarak bütün koloitler, büyük spesifik yüzey alanı ve sistemin aşırı serbest yüzey enerjisi azaldığı için taneciklerin yığılmaya karşı doğal eğilimine bağlı olarak kararsızdır. Koloidal kararlılığı sağlayan etmenlerden başlıcaları elektrostatik itme kuvvetleri, Brown hareketleri ve van der Waals kuvvetleridir. Sistemin kararlılığını sağlayabilmesi için tanecikler arası kısa fakat güçlü itme kuvvetleri mevcut olmalıdır. İtme

kuvvetleri elektrostatik veya sterik olarak sağlanabilir. Literatürde ER aktivite gösteren tanecik büyüklüklerinin 0,1–100 μm arasında olduğu belirtilmiştir [70].

Sıcaklık

Sıcaklık iki nedenden dolayı ER etkiyi değiştirebilir. Birincisi, sıcaklık süspansiyonun polarizasyonunu, iletkenliğini ve dielektrik sabitini değiştirebilir. İkincisi, sıcaklık artışı ile taneciklerin termal hareketliliği ve buna bağlı olarak Brown hareketleri artar; sonuçta taneciklerin lif yapısı zayıf hale gelirse ER etkide azalmalar gözlenir. ER etkinin sıcaklıkla zayıflaması ya da güçlenmesi o sıcaklıkta hangi etkenin baskın olmasına bağlıdır. Yaş ERA'ların -20 ile +70 °C sıcaklık aralığında suyun donması ve buharlaşması ihtimalinden dolayı dar bir çalışma aralığına sahip olduğuna inanılır. Susuz ERA'ların ise çoğu iyonik materyallerden yapıldığından yüksek sıcaklıkta büyük ER aktivite sağlanamaz [5].

2.7. Elektoreolojik Akışkanların Kullanım Alanları

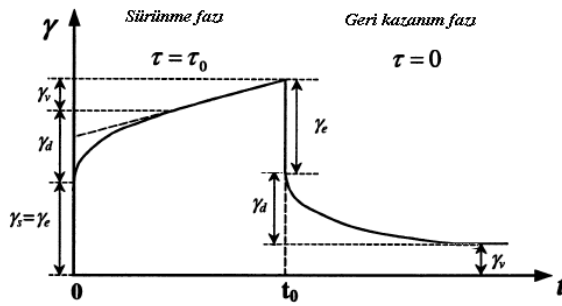
Elektoreoloji olayı sadece akademik cazibeye sahip değildir. Aynı zamanda mühendislik teknolojisinde de artan bir ilgiye sahiptir [71]. ER aletlerin mühendislik çalışmaları son yıllarda hız kazanmıştır. Akıllı materyaller olarak adlandırılan ER akışkanların endüstriyel uygulamalar için deneme çalışmaları yapılmaktadır.

Bugüne kadar ERA'ların kullanıldığı birçok araç önerilmiş ve patentleri de alınmıştır. Debriyaj [72], fren [73], titreşim sönümleyen sistemler [74], hareket sağlayan sistemler [75], hidrolik valfler ve robot kontrollü sistemler uygulama alanlarına örnek verilebilir. Bunlara ilave olarak fotonik kristal algılayıcı, lamba anahtarı, mekanik cilalayıcı, monitörler, mürekkepli yazıcılar, insan kas simülatörleri [5], mekanik algılayıcılar ya da sismograflar [76] gibi ERA'ların kullanılabileceği birçok alan da literatürde önerilmiştir.

2.8. Sürünme Testleri

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

Sürünme fazı



Şekil 2.1. Lineer viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerinimin zamanla değişimi

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

$$\gamma_c(t) = \gamma_s(t) + \gamma_d(t) + \gamma_v(t) \quad (2.9)$$

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

Lineer viskoelastik malzemede, γ_s malzemenin elastiklik özelliğini temsil etmektedir. γ_s tersinir olup τ_0 kaldırıldığında gözden kaybolur ve geri kazanımda γ_e olarak temsil edilir. İkinci bileşen γ_d , geciken elastik gerinimi temsil eder ve zamana bağlı azalan bir eğilim gösterir. Tamamen geri kazanım için zaman gerektirir ve bu durum polimerik malzemede zincir çözülmesine atfedilebilir. Üçüncü bileşen γ_v , gerinimin tersinmez bileşeni olan viskoz akıştır ve lineer olarak artış gösterir (Şekil 2.14).

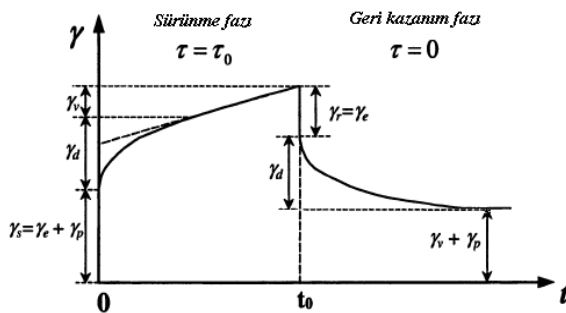
Geri kazanım fazı

Şekil 2.15’de malzeme üzerindeki gerilim kaldırıldığında anlık elastik tepki (γ_e) hemen, geciken elastik tepki (γ_d) ise kademeli olarak geri kazanılır. Bu nedenle zamana bağlı geri kazanılan gerinim $\gamma_R(t)$ Eş. 2.9’daki gibi gösterilir,

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

Lineer viskoelastik malzemelerde γ_s , gerilim kaldırıldığı zaman tamamen geri kazanılır ($\gamma_s = \gamma_e$). Ancak lineer olmayan viskoelastik malzemelerde γ_s , elastik (γ_e) bileşen ve plastik (γ_p) bileşeni de içerir ($\gamma_s = \gamma_e + \gamma_p$). Şekil 2.15’de görüldüğü gibi $\gamma_r = \gamma_e$ olup gerilim kaldırıldıktan sonra viskoz (γ_v) ve plastik deformasyonlar (γ_p) geri kazanılamaz. Ayrıca geri kazanım fazında hem lineer hem de lineer olmayan viskoelastik malzemelerde zamanla geri kazanılabilir gerinim (γ_R), elastik geri kazanıma da eşit olan anlık bileşen (γ_r) ve (γ_d) şiddetindeki zamana bağlı bileşenlerden oluşur. Bu durumda zamanla kazanılabilen gerinim aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

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



Şekil 2.2. Lineer olmayan viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerinimin zamanla değişimi

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

<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
Gümüş nitrat (%99,8 saflıkta)	Merck
Kloroform ($d = 1,481 \text{ g mL}^{-1}$, %99 saflıkta)	Carlo Erba
Aseton ($d = 0,790 \text{ g mL}^{-1}$, %99 saflıkta)	Merck
Dietil eter ($d = 0,714 \text{ g mL}^{-1}$, %99 saflıkta)	Fluka
H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ g mL}^{-1}$)	Emir Kimya
HCl ($d = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$)	Emir Kimya
Silikon yağı ($\eta = 200 \text{ mPa s}$; $d = 0,97 \text{ g cm}^{-3}$ ($T=25^\circ\text{C}$ 'de); $\varepsilon = 2,61$)	Aldrich
Metilen mavisi	Carlo Erba
Na-Bentonit	Samaş Madencilik
Setiltrimetilamonyum bromür (%99 saflıkta)	Merck

3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

4.4.1. Vakum distilasyonu düzeneği

İnden monomeri 15 mmHg basınç ve 40°C sıcaklıkta vakumda distillendi ve kullanılıncaya kadar derin dondurucuda muhafaza edildi.

3.2.1. Vakum etüvü

Na-MMT, O-MMT, sentezlenen PIn ve PIn/O-MMT nanokompozitleri, 150 mbar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus D-6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

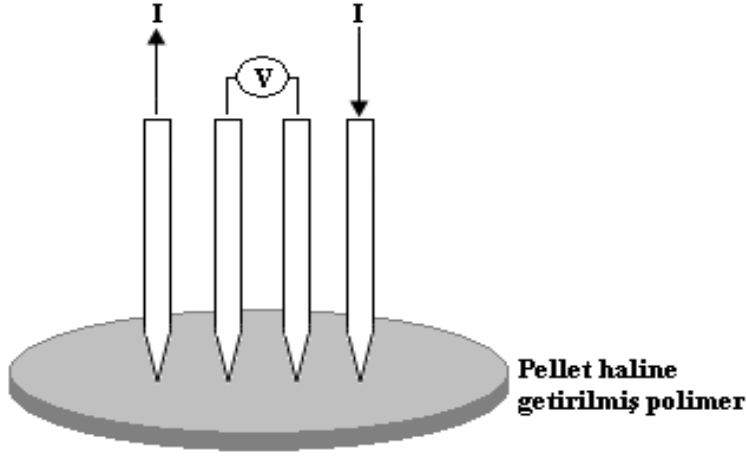
3.2.2. Dijital kumpas

İletkenlik ölçümleri ve dielektrik ölçümleri için pellet haline getirilen PIn, PIn/O-MMT nanokompozitleri, Na-MMT ve O-MMT' nin kalınlıkları Mitutoyo marka dijital kumpas ile ölçüldü.

3.2.3. Dört nokta iletkenlik ölçer

Pellet haline getirilen PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIn/O-MMT nanokompozitlerin iletkenlik ölçümleri için, PC Card 1716 model bilgisayarlı iletkenlik ölçer cihazı kullanıldı.

Pellet haline getirilen numunelerin iletkenlik ölçümleri dc veya ac kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile ölçülebilir. Doğru akım ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinde geçtiği halde, ac ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür. En sık kullanılan teknik Van Der Pauw tarafından geliştirilen Dört Nokta Tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere Şekil 3.1'de gösterildiği gibi dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür.



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü

Polimerin iletkenliği Eş.3.1 kullanılarak hesaplanabilir [77].

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

Bu eşitlikte;

σ : İletkenlik (Scm^{-1}),

d: Numunenin kalınlığı,

I: Numuneden geçen akım,

V: Numuneye uygulanan potansiyeldir.

PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIn/O-MMT nanokompozitlerin iletkenlikleri dört nokta tekniği kullanılarak ölçüldü. Numuneler 0,085 g standart kütlede tartıldı ve 5 toncm^{-2} basınç altında sıkıştırılarak çapı 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin dc iletkenlikleri prop aralığı 0,1 cm olan dört nokta aleti ile oda sıcaklığında ölçüldü.

3.2.4. Yoğunluk ölçümleri

Tüm numunelerin yoğunlukları, kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Numuneler belli bir kütlede tartıldı ve 5 toncm⁻² basınç altında pelletler haline getirildi. Pelletlerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Silindirin hacmini veren $V = \pi r^2 h$ formülünden pelletin hacmi gcm⁻³ cinsinden hesaplandı. Pelletler tartılarak kütleleri (m) belirlendi ve $d = m/V$ formülü kullanılarak örneklerin yoğunlukları hesaplandı.

3.2.5. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

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

3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIn/O-MMT numunelerinin ısısal bozunmaları ve kütle kayıpları, N_{2(g)} atmosferinde, 10°Cdakika⁻¹ ısıtma hızında, 30–900°C sıcaklık aralığında Perkin Elmer marka Diamod TG/DTA model termal analiz cihazı ile incelendi.

3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Altın/Palladyum kaplanmış PIn, O-MMT ve PIn/O-MMT nanokompozitlerin yüzey yapılarının fotoğrafları değişik büyütme oranlarında, ODTÜ Merkezi Laboratuvarlarında QUANTA 400F model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

3.2.8. Element analizi

Örnek bileşimi hakkında bilgi edinmek amacı ile ODTÜ Merkezi laboratuvarlarında, PIn, PIn/O-MMT nanokompozitleri ve O-MMT'nin %C, %H ve %N içerikleri, LECO CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile yapıldı.

PIn'nin yapısında bulunan % Fe miktarı TUBİTAK-ATAL laboratuvarlarında, Perkin-Elmer Aanalyst 800 Model AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) ile belirlendi.

Montmorillonitin kimyasal bileşimini belirlemek amacı ile element analizi, MTA laboratuvarlarında Rigaku marka XRF cihazında IQ+ (standartsız program) yapıldı.

3.2.9. X-ışını kırınımı

Toz halindeki PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIn/O-MMT numuneleri MTA XRD laboratuvarında Cu X-ışın tüplü Philips PW 3717/1830 marka X-ışınları kırınımı cihazı ile dalga boyu $\lambda = 0,15406$ nm olan CuK_α ışınlarının birinci mertebeden ($n = 1$) kırınım açıları ölçülerek XRD desenleri belirlendi (Radyasyon kaynağı tüp voltajı 40 kV, tüp akımı 40 mA, tarama hızı 6°s^{-1} ve tarama aralığı $2 \leq 2\theta \leq 70^\circ$). Her pike karşılık gelen düzlemler arası $d_{\text{aralık}}$, XRD desenlerindeki piklerden θ açıları alınarak Bragg tarafından türetilen $n\lambda = 2d\sin\theta$ şeklindeki bağıntıdan hesaplandı.

3.2.10. Öğütme işlemi

Vakum etüvünde kurutulmuş olan örnekler tanecik boyutunu küçültmek amacı ile. Gazi Üniversitesi MMF Makine Mühendisliği Bölümü'nde bulunan üç boyutlu (X, Y, Z eksenlerinde döneabilen) bir bilyalı değirmen kullanılarak 20 saat süreyle öğütüldü.

3.2.11. Tanecik boyutu ölçümleri

Öğütülen örneklerin tanecik büyüklüğü, Gazi Üniversitesi MMF Makine Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Malvern Mastersizer E version 1.2 b Analyzer, 18 mm çapında He-Ne lazer kaynağına sahip Dinamik Işık Saçılımı Spektrometresi ile tayin edildi. Bu amaçla numuneler 20°C 'deki saf su içerisinde ultrasonik dalga yardımıyla dağıtıldı ve ölçümler boyunca sürekli karıştırıldı. Bu teknikte monokromatik ışık kaynağı numunenin bulunduğu hücre içerisine gönderilir ve saçılan ışığın şiddetinden dağılan tanecik boyutu Fraunhofer saçılma teorisine [78] göre hesaplanır.

3.2.12. Dielektrik sabiti tayini

Numunelerin dielektrik sabitleri Gazi Üniversitesi FEF Fizik Bölümü'nde bulunan HP 4192 A LF Empedans Analizörü cihazında Ohm yasasına göre potansiyel taraması yapılarak ölçüldü. Ölçümlerde four probe iletkenlik ölçümleri için hazırlanan pelletler kullanıldı. 20°C sıcaklık ve 1000 kHz frekansta yapılan ölçümlerden elde edilen verilerden yararlanılarak örneklerin dielektrik sabitleri Eş. 3.2 kullanılarak hesaplandı:

$$C = \epsilon_o \epsilon \frac{d}{A} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

C: kapasitans,

ϵ_o : boşluğun dielektrik sabiti,

ϵ : örneğin dielektrik sabiti,

d: numune kalınlığı,

A: numune yüzey alanını ifade etmektedir.

3.2.13. Gouy terazisi

PIn ve PIn/O-MMT nanokompozitlerin 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. X_g değerleri Eş.3.3 ile hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{std} l (R - R_0)}{1 \times 10^9 m} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte,

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.

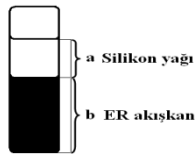
3.2.15. Çökelme kararlılığı

Hazırlanmış olan PIn, O-MMT, K1, K2 ve K3 numunelerin koloidal kararlılıklarının tayini amacıyla SO içerisinde %25 hacim kesrinde hazırlanan süspansiyonlar, 25°C'daki sabit sıcaklık su banyosunda 25 gün süreyle bekletildi. Her gün süspansiyonlardaki çökelme miktarı ölçülerek 25 gün sonunda en az çökelme gerçekleşmiş olan numune K2 nanokompoziti olarak belirlendi.

K2 nanokompozitin koloidal kararlılığına hacim kesrinin etkisini araştırmak amacıyla çeşitli hacim kesirlerinde ($\phi = \%5 - \%25$) hazırlanan K2/SO süspansiyonları 25°C' de 25 gün süreyle bekletildi. 25 gün sonunda en kararlı hacim kesri %25 V/V olarak belirlendi.

Eş. 3.4'den yararlanarak çökelme kararlılığı oranları hesaplandı.

$$\text{Çökelme Oranı} = \frac{b}{(a + b)} \times 100 \quad (3.4)$$



Şekil 3.2. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökmenin şematik gösterimi

3.2.16. Zeta potansiyeli ölçümleri

Numunelerin zeta potansiyel ölçümleri Lazer Doppler Elektrophoresis tekniği ile çalışan Malvern Nano-ZS marka zeta-sizer cihazı ile yapıldı.

Yüklü bir parçacık, bir hücre içinde bulunan iletken bir çözelti içerisine konulup bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektrik alan (E) uygulandığında parçacıklar kendi yükünün ters işaretindeki elektrotta doğru hareket eder. Bu hareketin hızı ise parçacığın zeta potansiyeli ile doğru orantılıdır. Yani parçacığın zeta 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 Laser Doppler tekniği ile cihazlar tarafından gözlenir ve ölçülür. Bu şekilde belirlenen parçacığın elektrik alanda hareket hızı (elektroforetik mobilitesi) Henry denklemi Eş. 3.6 yardımıyla zeta potansiyeline çevrilir.

$$U = \frac{V}{E} \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte;

U = Mobilite

V = Hız

E = Elektrik alandır.

Henry denklemi;

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (3.6)$$

U_E = Elektroforetik mobilite

ε : Dielektrik sabiti

ζ : Zeta potansiyeli

$f(ka)$: Henry fonksiyonu

η : Viskozitedir.

Zeta potansiyeli ölçümleri için numunelerden (PIn, Na-MMT, O-MMT, K1, K2 ve K3) 0,01g alınarak balon jojeler içinde üzerleri saf su ile 100 mL ye tamamlandı ve koloidal dispersiyon içindeki örnek derişimi 0,1g/L ye getirildi. Hazırlanan numunelere yarım saat süresince 50 Hz frekansta ultrasonik uygulandı ve iyonik denge sağlanması için ölçümlerden önce en az 2 saat bekletildi.

Örneklerin hepsinde zeta potansiyeli üzerine sabit sıcaklıkta pH'nın etkisi araştırıldı. K2 nanokompozitinde zeta potansiyeli üzerine; çeşitli değerlere sahip NaCl, BaCl₂, AlCl₃, Na₂SO₄ gibi katyonik ve anyonik tuzların etkisinin ardından, katyonik yüzey aktif madde (CTMAB), anyonik yüzey aktif madde (sodyumdodesilsülfat (NaDS)), non-iyonik yüzey aktif madde (Triton-X) ve sıcaklığın etkileri araştırıldı.

3.2.17. Akış ölçümleri

Önce non-Newtonian akış üzerine numune etkisini araştırmak amacıyla PIn, Na-MMT, O-MMT, K1, K2 ve K3 numunelerinden SO içinde %25 V/V hacim kesrinde hazırlanan süspansiyonların akış ölçümleri; ardından hacim kesrinin etkisini araştırmak amacıyla da çeşitli hacim kesirlerinde (ϕ = %5 - %25) hazırlanan K2/SO süspansiyonları üzerinde denemeler gerçekleştirildi. Bu amaçla iki paralel pirinç plaka elektrot arasında $E = 0,0 - 1,5$ kV/mm aralığında $E = 0,1$ kV/mm artışlarla değişen değerlerdeki elektrik alanda, süspansiyonların akış süreleri bir dijital kronometre ile ölçülerek belirlendi. Akış süresi-E grafiklerinden akış eşik enerjileri (E_t) belirlendi. Akış ölçümlerinde elektrot genişliği 1,0 cm elektrotlar arası mesafe 0,5 cm, elektrotlar arasındaki madde yüksekliği 2,0 cm ve ölçüm yapılan sıcaklık 25°C olarak kayıt edildi. Elektrik alan oluşturmak amacıyla 0-10 kV aralığında güç üretebilen yüksek gerilim kaynağı kullanıldı (Fug Electronics, HCL 14, Almanya).

3.2.18. Elektöreometre ile yapılan ölçümler

Bir önceki çalışmada paralel levha elektrotlar ile ER aktif oldukları belirlenen ve eşik enerjileri hesaplanan numunelere (PIn, K1, K2 ve K3) ait süspansiyonların, ER aktiviteleri üzerine kayma hızı, derişim, sıcaklık, zaman, elektrik alan kuvveti ve frekansın etkileri araştırıldı. Bu amaçla Thermo-Haake RS600 model, $0,001 - 1500s^{-1}$ aralığında kayma hızı sağlayabilen, 35 mm çapında paralel plakalı tork elektöreometre kullanıldı. Beş farklı hacim kesrinde (ϕ = %5 - %25) hazırlanan süspansiyonların ER davranışları üstteki parametrelerin bir fonksiyonu olarak ölçülerek değerlendirildi. Ardından numunelere sürünme testleri uygulandı.

3.2.19. Otomobil amortisöründe yapılan titreşim sönümlleme çalışmaları

Bu amaçla elimizde bol miktarda bulunan bentonitten $\phi = \%10$ ve $\%15$ hacim kesirlerinde numuneler hazırlandı. Dışardan elektrik uygulanabilecek şekilde modifiye edilen (iç tüp anot ve dış tüp katot olarak) Skoda otomobil amortisörü içine 250 mL numune konuldu. Gazi Üniversitesi TEF Otomotiv Bölümünde bulunan Thepra marka hidrolik amortisör titreşim sönümlleme test düzeneğinde deneyler $E = 0-2,5$ kV aralığında ($E = 0,5$ kV artışlarla) gerçekleştirildi. Test cihazı; tekerlek, aks, yay, amortisör, tekerlegi döndüren elektrik motorlu tambur, gövde ve aks titreşimlerinin salınım şekillerinin oluşturulmasını sağlayan çizici, yaylanan kütle ve kontrol düğmelerinden oluşmuştur. Test cihazı 400 V gerilim ve 16 A'lık akım değerlerine sahiptir. Tamburu döndüren elektrik motorunun gücü ise 1,5 kW'tır. Toplam kütle 120 kg, yaylanan kütle 60 kg ve yaylanmayan kütle ise 14 kg' dır. Cihaz üzerinde bulunan süspansiyon yayının ve lastik tekerleğin yay katsayıları sırasıyla 13 000 N/m ve 65 400 N/m'dir. Çizici üzerinde gövde ve aks titreşimlerinin salınım şekillerini çizmeye yarayan iki farklı renkte kalem bulunmaktadır. Yol şartları alt kısma yerleştirilmiş tambur tarafından oluşturuldu. Yol pürüzlülüğü ise tekerlekle tambur arasından bir uyarıcının geçirilmesiyle sağlandı. Yaylanan kütle ile aks arasına süspansiyon yayı ve amortisör bağlandı. Test esnasında oluşan aks ve gövde hareketleri çelik çubuklar vasıtasıyla mekanik olarak kalemleri hareket ettirdi. Böylece kalemler salınımları direkt olarak kağıda çizdi.

3.3. Poliinden (PIn) Sentezi

İnden monomeri 15 mmHg basınç ve 40°C sıcaklıkta vakumda distillendi. Sentez için kullanılıncaya kadar derin dondurucuda saklandı.

Poliinden (PIn) homopolimerinin kimyasal yöntemle sentezinde tuz ve monomer oranı $n_{\text{tuz}}:n_{\text{monomer}} = 1:1$ olacak şekilde hazırlandı. 0,0128 mol (2,073g) FeCl_3 tuzu (yükseltgeyici madde) ve 40 mL kloroform üç boyunlu balon içine konularak azot atmosferinde 20 dakika süreyle karıştırıldı. Sıcaklık 15-20°C aralığına getirildikten sonra 0,0128 mol (1,485 g, 1,5 mL) distillenmiş inden monomeri damlatma

hunisinden yavaş yavaş reaktör içerisine ilave edildi. Ardından sistem; geri soğutucu altında, 2 saat boyunca azot gazı atmosferinde karıştırılmaya bırakıldı. İkinci saatin sonunda azot gazı kesildi ve bir gece boyu 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 tuzu) uzaklaştırmak için sırasıyla saf su ve eter ile süzüntünün rengi berraklaşınca kadar yıkandı. Yıkanan polimer, 24 saat 70°C 'da vakum etüvünde kurutuldu. Kütlece %90 verimle 1,336 g PIn homopolimeri sentezlendi.

3.4. Bentonitin Zenginleştirilmesi

600 mL lik bir behere 500 mL saf su ilave edildikten sonra üzerine 10 g bentonit örneği eklenerek homojen bir karışım elde edilinceye kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen süspansiyondaki safsızlıkların dibe çökmesi için 15 dakika bekledikten sonra dibe çöken ilk kısım ayrıldı ve yaklaşık 1 gün süre ile beklemeye bırakıldı. Bu sürenin sonunda dibe çöken kısım aktararak ayrıldı ve elde edilen süspansiyon 15 dakika sürede ve 4500 rpm dönme hızında santrifüjlendi. Çöken kısım ayrıldı ve süspansiyonun suyu manyetik karıştırıcıda buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Suyu uzaklaştırılan örnekler etüvde yaklaşık 100°C sıcaklıkta 24 saat kurumaya bırakıldı. Zenginleştirilerek Na-MMT içeriği artırılan numune, önce porselen havanda dövüldü daha sonra bilyalı değirmende öğütülerek diğer deneylerde kullanılmak üzere kapaklı şişelerde muhafaza edildi.

3.5. Na-MMT'nin Katyon Değiştirme Kapasitesinin Belirlenmesi

Katyon değiştirme kapasitesinin (KDK) belirlenmesi testi için API (American Petroleum Institute)'nın standartlarından yararlanıldı. Test için pülp te katı oranı % 6 olacak şekilde 1,571 g öğütülmüş bentonit numunesiyle, 25 mL saf su yaklaşık 10 dakika mekanik karıştırıcıda karıştırıldı. Hazırlanan karışımdan bir şırınga yardımıyla 3 mL çekildi ve önceden içersine 15 mL % 3'lük H_2O_2 , 0,5 mL 5 N H_2SO_4 ve 10 mL saf su eklenmiş erlenmayer içine boşaltıldı. Erlenmayer içindeki

karışım, yaklaşık 10 dakika ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde sıcaklık çok yüksek olmayacak şekilde ve yavaş devirde karıştırılıp kaynatıldı. Kaynadıktan sonra erlenmayer karıştırıcı üzerinden alındı ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu. Sonrasında hacmi 50 mL'ye tamamlandı. Soğumuş karışımın üzerine önceden hazırlanmış metilen mavisinden (3,2 g metilen mavisi 1000 mL saf suda çözülüp 10^{-2} mol/L derişim hazırlandı) bir büret vasıtasıyla 1 mL eklendi ve karıştırıcı üzerinde 1 dakika karıştırıldı. Daha sonra karışımdan cam çubuk yardımıyla 1 damla alınıp filtre kağıdı üzerine damlatıldı. Damla etrafında mavi bir hale oluşmuyorsa 1 mL daha metilen mavisi eklendi ve 1 dakika daha karıştırıldı. Tekrar cam çubukla bir damla alındı ve kağıda damlatıldı. Bu işleme damlanın etrafında mavi hale oluşana dek devam edildi. Mavi hale oluşumu gözlemlendikten sonra harcanan metilen mavisi miktarı bulunup katyon değişim kapasitesi hesaplandı (milieşdeğer gram = titrasyonda kullanılan metilen mavisi hacmi x metilen mavisinin normalitesi). Sonuç olarak Na-MMT nin KDK' sı 76 meq/100 g Na-MMT olarak bulundu.

3.6. Na-MMT'nin Modifiye Edilmesi

Na-MMT'nin tabakalar arasındaki katyonlarının katyon değişim prosesi ile setiltrimetilamonyum iyonu (CTMA) kullanılarak yer değiştirme işlemi için önce 250 mL deiyonize suda 3 g Na-MMT 80°C'da geri soğutucu altında 3 saat boyunca karıştırıldı. 15 dakika ultrasonik dalga ($v = 50$ Hz) uygulandıktan sonra 1,318 g CTMAB'nin 100 mL sıcak deiyonize sudaki çözeltisi damlatma hunisi ile Na-MMT süspansiyonuna damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 80°C'da 1 gece boyunca devam edildikten sonra karışım gouch krozesinden (gözenek no: 4) süzülüp fazla yüzey aktif maddeyi uzaklaştırmak amacı ile deiyonize su ile yıkandı. Süzüntü 0,1 M $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ ile test edilip açık sarı AgBr çökeltisi vermeyene kadar yıkama işlemine devam edildi. Son ürün 70°C'da vakum etüvünde 48 saat kurutulduktan sonra havanda dövülüp 1 gece daha etüvde kurutuldu ve CTMAB ile modifiye edilmiş organo-montmorillonit (O-MMT) elde edildi.

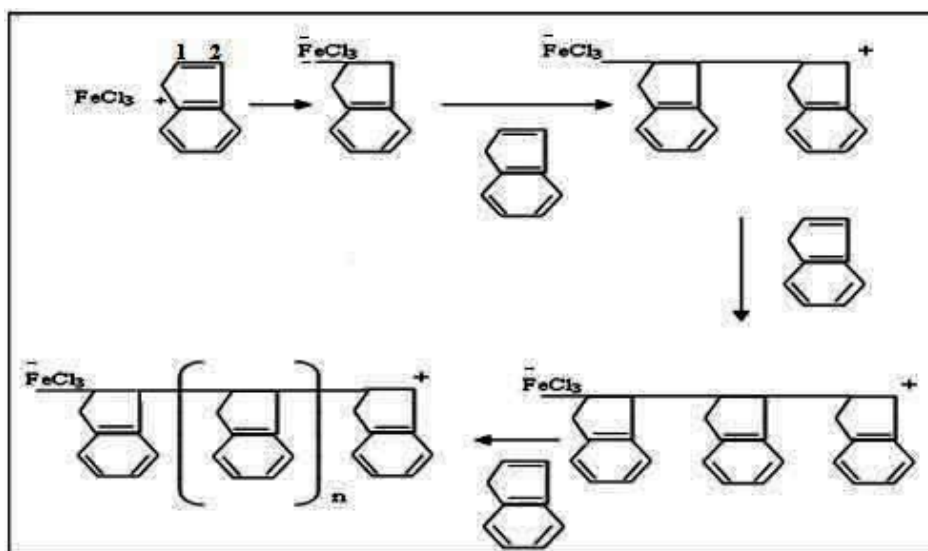
3.7. PIn/O-MMT Nanokompozitlerin Sentezi

Yerinde polimerleşme ile nanokompozit sentezinde, dopant olarak FeCl_3 ve çözücü olarak CHCl_3 kullanıldı. Nanokompozit sentezi için, $n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}}$ oranı 1:1 olarak alındı. Kütlece üç farklı bileşimde PIn içeren K1 [PIn(%94,5)/O-MMT(%5,5)], K2 [PIn(%92,8)/O-MMT(%7,2)] ve K3 [PIn(%87,9)/O-MMT(%12,1)] PIn/O-MMT nanokompozitleri sentezlendi. K1 nanokompoziti sentezi için, 3,38 mL ($n = 0,0288$ mol) inden ve 4,672 g ($n = 0,0288$ mol) susuz FeCl_3 kullanıldı. Önce 0,15 g O-MMT üç boyunlu balona konulup, üzerine 35 mL CHCl_3 eklendi. O-MMT'nin CHCl_3 içerisinde tamamen dağılmasını sağlamak amacıyla 15 dakika ultrasonik dalga ($\nu = 50$ Hz) uygulandı. Ardından 3,38 mL inden damlatma hunisinden balona damla damla ilave edildi. Bu karışım geri soğutucu altında $55\text{--}60^\circ\text{C}$ 'da üç saat karıştırıldı. Ardından sıcaklık $10\text{--}15^\circ\text{C}$ 'a düşürülüp, karışımdan 15 dakika $\text{N}_{2(g)}$ geçirildikten sonra 4,672 g $\text{FeCl}_3/20$ mL CHCl_3 karışımı üç boyunlu balona ilave edildi. Sistemden yarım saat daha $\text{N}_{2(g)}$ geçirildikten sonra 1 gece $T = 10\text{--}15^\circ\text{C}$ 'da tutularak karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan nanokompozit gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompunda 90°C 'daki sıcak deiyonize su ve eter ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. En son süzüntüye KSCN(aq) çözeltisi ilave edilerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar kompoziti yıkamaya devam edildi. Elde edilen ürün vakum etüvde 70°C 'da 48 saat kurutuldu. Ürün havanda dövüldükten sonra bir gece daha etüvde bekletildi. K2 (3,03 mL inden, 0,3g O-MMT) ve K3 (2,86 mL inden, 0,45 g O-MMT) nanokompozitleri de aynı prosedür izlenerek sentezlendi. Sentezlenen ürünler karakterizasyon çalışmaları ve elektoreolojik ölçümlerde kullanmak amacıyla kapaklı numune kaplarına alındı.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. PIn'in Polimerleşme Mekanizması

PIn'in NMR spektrumundan elde edilen sonuçlardan yararlanarak merlerin 1–2 bağlanması sonucu polimer zincirlerini oluşturduğu araştırmacılar tarafından belirlenmiştir [19, 79]. Araştırmacılar PIn'in polimerleşme mekanizması ile ilgili yaptıkları çalışmalarda PIn'de katyonik polimerizasyonun gerçekleştiğini, benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığını belirtmişlerdir. Ayrıca beş üyeli halkanın niteliğinden dolayı büyüme basamağının başlama basamağından daha hızlı olabileceği rapor edilmiştir. Yapılan değerlendirmeler ışığında, bu çalışmada elde edilen PIn'in katyonik polimerleşme mekanizmasına uygun olarak gerçekleştiği önerilmektedir. Buna göre polimerleşme mekanizması Şekil 4.1'de verilmiştir.

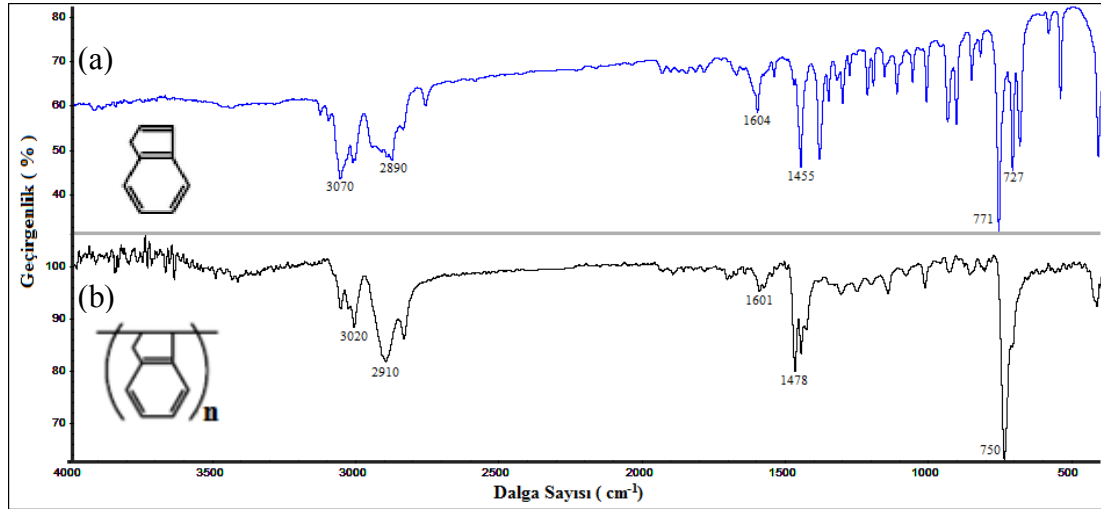


Şekil 4.1. PIn'in polimerleşme mekanizması

4.2. FTIR Analizi Sonuçları

PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIn/O-MMT nanokompozit numunelerin yapı analizleri FTIR spektrometresi ile yapıldı, sonuçlar aşağıda irdelendi.

İnden ve PIn'in FTIR spektrumları Şekil 4.2.'de verilmiştir.

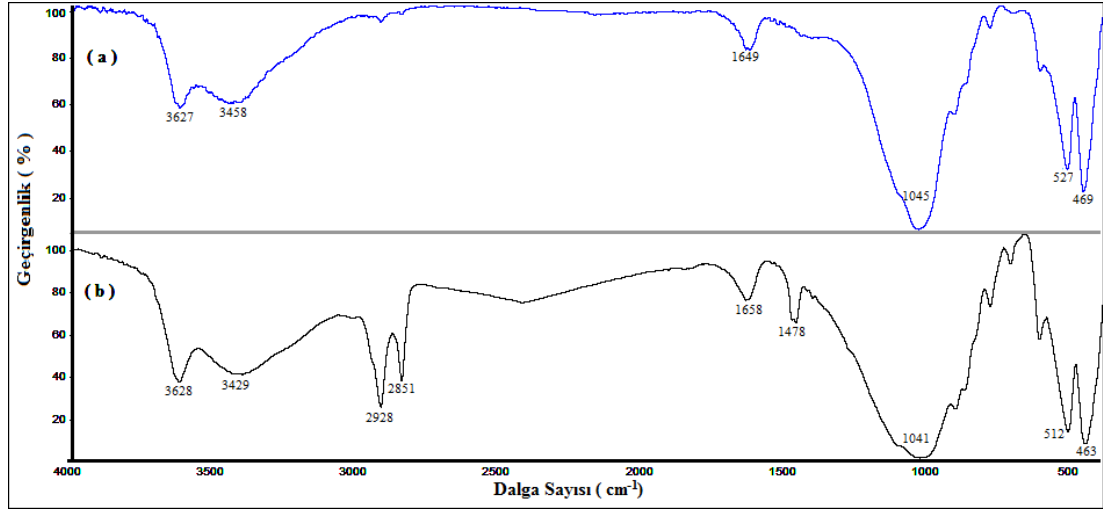


Şekil 4.2. FTIR spektrumu, (a) İnden, (b) PIn

Şekil 4.2.a'da verilen, indenin FTIR spektrumunda gözlenen titreşim bandları şu şekildedir. 3070–2890 cm^{-1} 'de aromatik –C-H gerilme bandı, 2000–1604 cm^{-1} 'de aromatik C-H düzlem dışı eğilmenin katlı ve birleşik tonları, 1604-1455 cm^{-1} 'de aromatik –C=C gerilme bandı, 727-771 cm^{-1} 'de aromatik –C-H düzlem dışı eğilme bandı görülmektedir.

Şekil 4.2.b'de verilen PIn için elde edilen değerlerden polimerleşmenin gerçekleştiği görülmekte ve oluşan PIn'ın yapısı açıklanabilmektedir. PIn yapısına bakıldığında monomerdeki titreşim bandlarının polimerin yapısında yayvanlaştığı görüldü. ilk olarak 3020-2910 cm^{-1} görülen band aromatik C-H gerilme bandını göstermektedir. 1601-1478 cm^{-1} 'deki titreşim bandları aromatik –C=C gerilme bandını vermekte buda bize polimerleşme esnasında aromatik halkaya herhangi bir bağlanma olmadığını ve aromatik halkanın polimerleşme sırasında korunduğunu göstermektedir. C₁ ve C₂ atomlarının hidrojen ile bağ yaptığı 750 cm^{-1} civarında gözlenen –C-H gerilmesi bandından anlaşılmaktadır. Sonuçlar literatür ile de uyum içindedir [79-81].

Na-MMT ve O-MMT'nin FTIR spektrumları Şekil 4.3 (a, b)'de, elde edilen veriler ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3. FTIR spektrumu, (a) Na-MMT (b) O-MMT

FTIR killerin yüzeyine bağlı su moleküllerinin incelenmesinde temel yöntemlerden birisidir. Na-MMT'nin FTIR spektrumunda gözlenen titreşim bandları incelenecek olursa; 3627 cm^{-1} 'de gözlenen pik Na-MMT'nin kristal örgüsündeki --OH grubunun gerilme titreşimini göstermektedir. Bu pik smektitler grubuna dâhil killer için oktahedral tabakadaki Al'nin tipik Al-Al-OH gerilme titreşimini gösterir [81]. 3458 cm^{-1} 'de gözlenen daha yayvan band ise kilde adsorplanmış suyun H-OH gerilme titreşim bandıdır. 1649 cm^{-1} 'deki pik ise H-OH eğilme titreşim bandına karşılık gelmektedir. 1045 cm^{-1} , 527 cm^{-1} ve 469 cm^{-1} 'de gözlenen pikler killerin karakteristik pikleri olup sırası ile, Si-O gerilme, Si-O-Al eğilme ve Si-O-Si eğilme titreşim bandlarına karşılık gelmektedir [82].

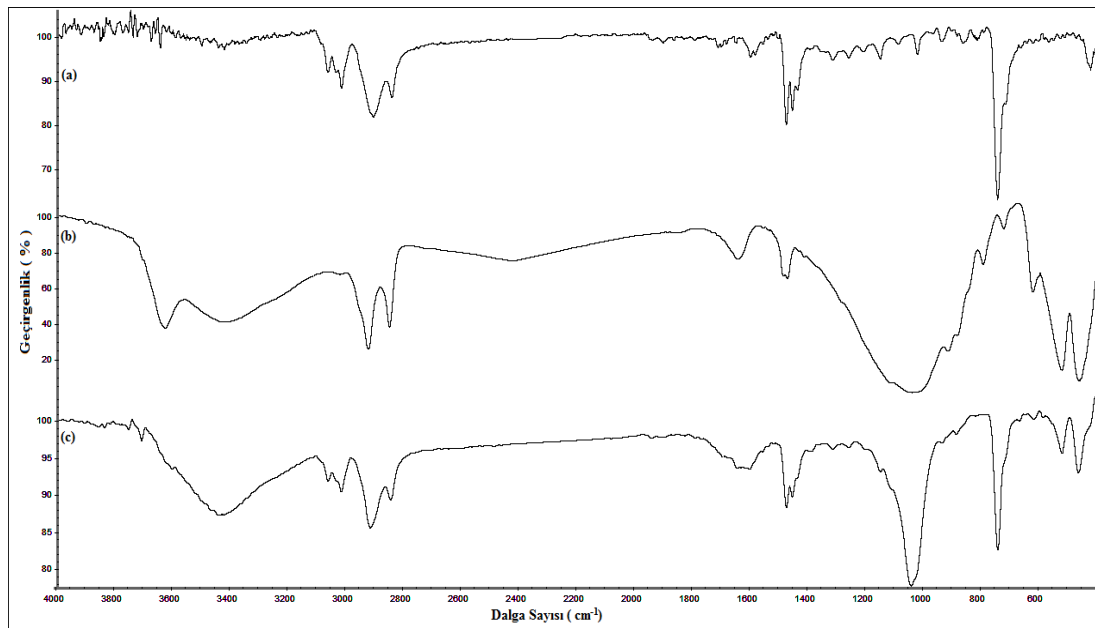
Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'e bakıldığında O-MMT'nin FTIR spektrumu verileri bazı farklılıkların dışında Na-MMT ile benzerlik göstermektedir. 2926 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} 'de gözlenen pikler yüzey aktif maddeden kaynaklanan --CH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandlarına karşılık gelmektedir. Bunun yanında Şekil 4.3'e bakıldığında --OH ve H-OH gerilme titreşim bandlarının şiddetinin O-MMT'de

azalmış olduğu görülmektedir. Bu da kilin organofilik karakter kazandığını ve ayrıca modifikasyonun gerçekleşmiş olduğunu işaret etmektedir [83].

Çizelge 4.1. Na-MMT ve O-MMT'nin FTIR spektrumu verileri

Titreşim Türü	MMT Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	O-MMT Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
O-H gerilmesi	3627	3628
H-OH gerilmesi	3458	3429
-CH ₂ gerilmesi	-	2928 ve 2851
H-O-H eğilmesi	1649	1658
-CH ₂ eğilmesi	-	1478
Si-O gerilmesi	1045	1041
Si-O-Al eğilmesi	527	521
Si-O-Si eğilmesi	469	463

K1 [PIn(%94,5)/O-MMT(%5,5)] nanokompoziti için elde edilen FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.4'de verilmiştir. K2 [PIn(%92,8)/O-MMT(%7,2)] ve K3 [PIn(%87,9)/O-MMT(%12,1)] nanokompozitlerin FTIR spektrumları EK-1(a,b)'de verildi.



Şekil 4.4. FTIR spektrumu, (a) PIn (b) O-MMT (c) K1

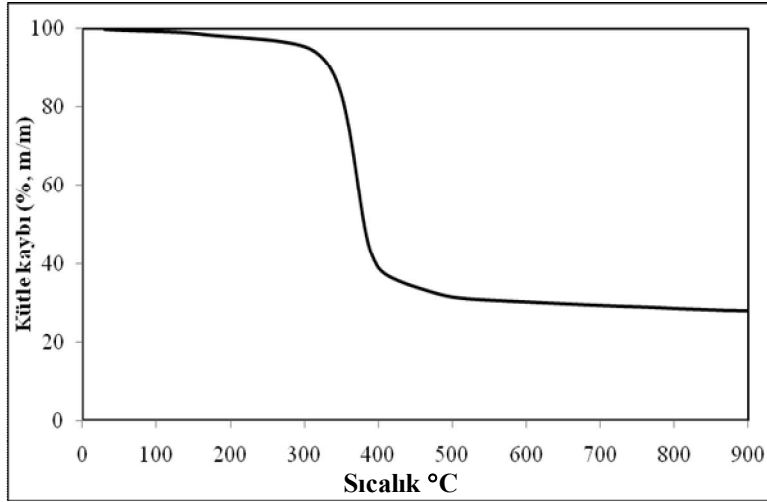
K1 nanokompoziti için elde edilen FTIR spektrumunda, nanokompoziti içindeki O-MMT'nin varlığını destekleyen bandlar da bulunmaktadır: 3445 cm^{-1} 'deki band kristalin örgüdeki —OH grubunun gerilme titreşim bandına karşılık gelmektedir. Bunun yanında killerin karakteristik bandlarından 1041 cm^{-1} 'de Si—O gerilme titreşim bandı, 521 ve 470 cm^{-1} 'de Si—O—Al ve Si—O—Si eğilme titreşim bandları da gözlenmektedir. 746 cm^{-1} 'deki band da PIn'de olduğu gibi polimerleşmenin 1,2 pozisyonu üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir. Benzen halkasının inden birimleri arası bağa katılmadığını, aromatik C=C gerilmesine karşılık gelen 1607 ve 1478 cm^{-1} 'deki pikler de kanıtlamaktadır.

Sonuç olarak, PIn/O-MMT nanokompoziti için elde edilen FTIR spektrumunda PIn ile benzerlikler olmakla birlikte, nanokompozitteki O-MMT'den gelen grupların etkisiyle bazı kaymalar tespit edilmiştir. Bu kaymalar neticesinde, bazı piklerin yerleri değişmiş, ancak kompozit yapısında hem O-MMT hem de PIn olduğunu kanıtlayan pikler gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre PIn ve O-MMT'nin uyumlu karışımlar oluşturdukları sonucuna varıldı. K2 ve K3 nanokompozitlerin FTIR spektrumlarından da benzer pikler elde edilmiştir (Bkz. EK-1(a,b)).

4.3. Termal Analiz Sonuçları

PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIn/O-MMT nanokompozit numunelerinin ısıl bozunmaları termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi ve elde edilen termogramlar aşağıda irdelendi.

PIn'in TGA eğrisi Şekil 4.5'de, elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarı ise Çizelge 4.2'de verilmektedir.



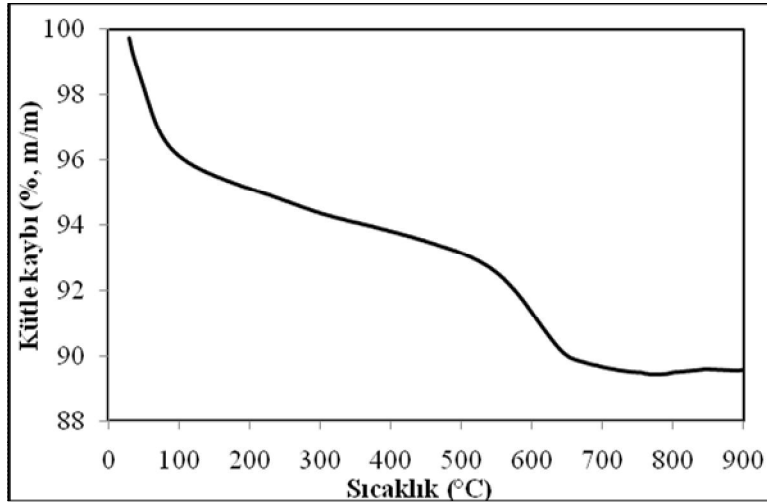
Şekil 4.5. PIn'nin TGA eğrisi

Bozunma sıcaklıkları incelendiğinde PIn'in tek basamakta bozunduğu görülmektedir. TGA işlemi sonunda PIn'in 342-395°C sıcaklık aralığında bozunduğu ve yarı ömür sıcaklığının 379°C olduğu bulundu. Kalan madde miktarı ise %28 (m/m) olarak bulundu.

PIn'in ısı geçişlerini belirlemek amacıyla DSC analizi yapıldı. PIn'in DSC eğrisinde 200°C'de camsı geçiş sıcaklığına (T_g) karşılık gelen endotermik geçiş gözlemlendi (Bkz. EK-2). Hann ve Hillmyer yaptıkları çalışmada PIn'in T_g değerinin en düşük 160°C en yüksek 220°C olabileceğini belirtmişlerdir [80]. Ayrıca Kennedy ve Tsunogae'nin yaptığı çalışmalarda da PIn'in T_g değerini 200°C olarak rapor edilmiştir [79, 84]. Bu veriler PIn için önerdiğimiz T_g değerinin literatürle uyum sağladığını göstermektedir.

Termogravimetrik analizler killerin su içeriği ve salıverme durumu ile ilgili fiziksel özelliklerini belirlemede yararlıdır ve eski olmasına rağmen potansiyel olarak kullanışlı bir yöntemdir.

Na-MMT'nin TGA eğrisi Şekil 4.6'da, elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve kalan madde miktarları ise Çizelge 4.2'de verildi.

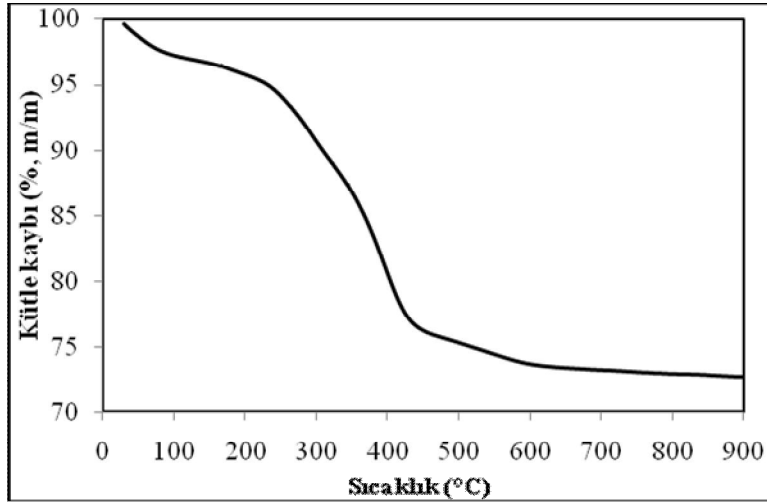


Şekil 4.6. Na-MMT'nin TGA eğrisi

Na-MMT'nin TGA eğrisinde (Şekil 4.6) iki aşamada kütle kaybı gözlemlendi. Birinci aşamada; 110°C'nin altında Na-MMT'nin yüzeyindeki adsorbe suyun ve 110–250°C aralığında tabakalar arası bağlı suyun uzaklaşmasından (dehidratasyon) kaynaklanan kütle kaybı %6'lık kayıp meydana geldi. İkinci aşamada; 551–642°C aralığında gözlenen kütle kaybı, kristalin örgüdeki –OH gruplarından kaynaklanan kristalin suyun (dehidroksilasyon) uzaklaşmasından kaynaklanır ve artık kristalin yapının bozulmaya başladığını gösterir. İkinci aşamada % 2,75 kütle kaybı meydana geldi.

Yüzeyde tutunan su bütün kil mineralleri için benzerdir fakat kristalin yüzey alanının bir fonksiyonu olarak değişebilir ve daha küçük kristaller daha fazla su tutma eğilimindedirler 400–800°C aralığında kristaldeki H-bağlarının kuvvetine bağlı olarak farklı sıcaklıklarda kristalin su uzaklaşabilir. Dioktahedral ve demirce zengin mineraller kristalin suyunu daha düşük sıcaklıklarda kaybederken alümina smektitlerin daha yüksek sıcaklıklarda kaybettiği rapor edilmiştir [85].

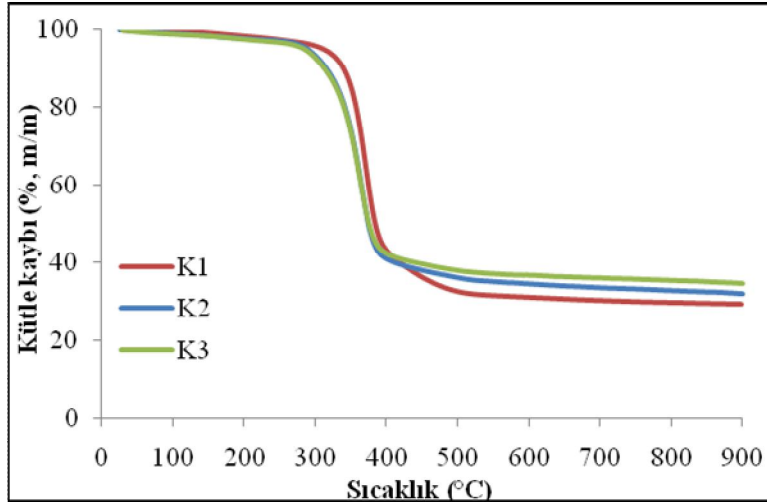
O-MMT'nin TGA eğrisi Şekil 4.7'de, elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve kalan madde miktarları ise Çizelge 4.2'de verildi.



Şekil 4.7. O-MMT'nin TGA eğrisi

O-MMT'nin TGA eğrisinde üç aşamada kütle kaybı gözlemlendi. Birinci aşamada; 110°C'nin altında MMT'nin yüzeyine adsorbe suyun ve 110–220°C aralığında tabakalar arası bağlı suyun uzaklaşmasından (dehidratasyon) kaynaklanan kütle kayıpları kütlece %2 olarak belirlendi. Na-MMT ile karşılaştırıldığında daha az kütle kaybının gözlenmesi bize modifikasyonun gerçekleştiğini, kil yüzeyinin ve tabakalar arasının hidrofobikleştiğini gösterdi [86]. İkinci aşama olan 246–351°C aralığında yüzey aktif maddenin bozunmaya başlaması söz konusu olup bu sıcaklık aralığında %8'lik bir kütle kaybı gözlemlendi. Bunu takip eden üçüncü aşamada 423–602°C aralığında yüzey aktif maddenin yanında MMT'nin kristalin suyu da uzaklaştı, buna karşılık gelen kütle kaybı ise %4'dür. 900°C'de ise geriye kütlece %73 artık kaldı.

PIn/O-MMT nanokompozitlerin TGA eğrileri Şekil 4.8'de elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve kalan madde miktarları ise Çizelge 4.2'de verildi.



Şekil 4.8. PIn/O-MMT nanokompozitlerin TGA eğrisi

PIn/O-MMT nanokompozitlerin TGA termogramları tek basamakta bozunmanın gerçekleştiğini gösterdi. Yapıda bulunan yüzey aktif maddenin degradasyonu ile oluşan ürünler yanabilirliği arttırabilir [87] ve bu nedenle nanokompozitlerde başlangıç bozunma sıcaklığı PIn'e göre daha düşük çıktı ve yapıdaki O-MMT miktarı arttıkça başlangıç bozunma sıcaklığı da düşüş gösterdi. Bunun yanında 900 °C de bozunmadan kalan madde miktarları nanokompozitteki artan O-MMT miktarı ile arttığından, nanokompozitlerin PIn'den daha kararlı olduğu sonucuna varılabilir. Wang ve ark. eriyik interkalasyon yöntemi ile ayrılmış/dağılmış yapıda akrilonitril-bütadien-stiren terpolimer (ABS)/kil nanokompoziti sentezlemişler ve TGA sonuçlarına göre ABS/kil nanokompozitin artık oluşumunu arttırdığını, onset sıcaklığındaki ağırlık kaybının saf ABS'ye göre düşük olduğunu ve bunun nedeninin O-MMT'nin saf ABS'den daha düşük sıcaklıkta bozunmasından kaynaklandığı rapor etmişlerdir [88].

Çizelge 4.2 incelendiğinde başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b) dikkate alındığında K1, K2 ve K3 nanokompozitlerin T_b sıcaklıkların O-MMT'den daha yüksek olduğu PIn'inkine ise yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, nanokompozit hazırlamakla O-MMT'nin ısıl bozunma sıcaklığının arttığını ve daha iyi bir ısıl kararlılık sağladığını gösterdi.

Çizelge 4.2. MMT, O-MMT, PIn ve PIn/O-MMT nanokompozitlerin TGA sonuçları

Numune	Bozunma sıcaklıkları (°C)				900 °C kalan madde miktarı (%m/m)
	*T _b	*T _m	*T _s	*T _{d(1/2)}	
MMT	551	619	642	-	88
O-MMT	246 423	296 394	351 602	-	73
PIn	342	374	395	379	28
K1	333	372	397	377	30
K2	328	362	393	377	32
K3	326	355	385	376	35

*T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı, *T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı, *T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, *T_{d(1/2)}: Yarı ömür sıcaklığı

4.4. XRD Analizi Sonuçları

XRD analizlerinden, uygun polimerlerin tabakalı silikatlar ile oluşturduğu nanokompozitlerde tabakalı yapıyı karakterize etmek için yararlanılır. XRD verileri kristalin büyüklüğü, kristallenme derecesi, tabakalar arası uzaklık gibi parametreleri hesaplamada kullanılır.

Tabakalı bileşiklerde ya da silikatlarda tabakalar arası uzaklık ($d_{(001)}$) Bragg eşitliği Eş. 4.1 ile hesaplanır [89].

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

Bu eşitlikte,

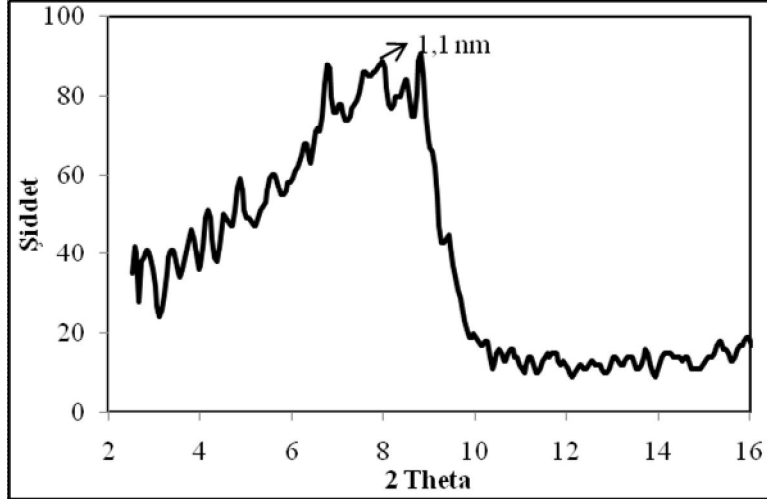
n: tabaka sayısı,

λ : X-ışınının dalga boyu,

d: tabakalar arası uzaklık,

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

Na-MMT'nin $2\theta = 2-16^\circ$ aralığında XRD deseni Şekil 4.9'da verildi.

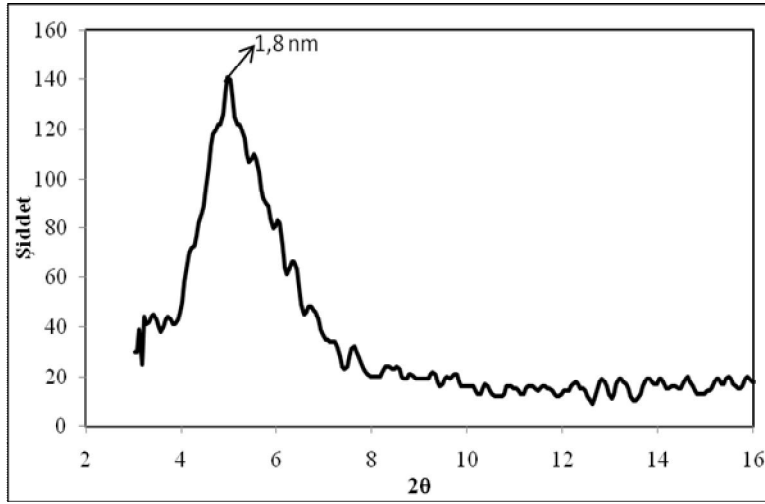


Şekil 4.9. Na-MMT'nin XRD deseni ($\lambda = 0,15406$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$)

Na-MMT'nin XRD deseni incelendiğinde $2\theta = 7,975^\circ$ de gözlenen pik Na-MMT'nin tabakalar arası uzaklığı olup $d_{(001)} = 1,1$ nm'ye karşılık gelmektedir. Yapılan detay kil analizi sonucunda Na-MMT dışında yapıda kil dışı minerallerinde bulunduğu belirlendi. Bulunan değerler XRD verileri ile kıyaslanarak $2\theta = 21,8^\circ$ deki pikin Opal-CT varlığını ve $2\theta = 28,5^\circ$ 'deki pikin ise feldispat varlığını gösterdiği anlaşıldı. (Bkz. EK-3). $7,975^\circ$ 'deki pikin yayvan olması tabakalar arası uzaklığın homojen olmadığını gösterir ve $d_{(001)}$ tabakalar arasında bulunan hidratize suyun miktarına göre değişir.

O-MMT'nin XRD deseni incelendiğinde (Şekil 4.10) $2\theta = 4,975^\circ$ de $d_{(001)} = 1,8$ nm'ye karşılık gelen pik elde edildi. Na-MMT için $1,1$ nm olan $d_{(001)}$ 'in $1,8$ nm'ye çıkması CTMA^+ iyonunun Na-MMT'nin tabakaları arasına girdiğini göstermektedir. İyon değişim prosesinde CTMA^+ katyonları Na-MMT'nin tabakaları arasında bulunan Na^+ ve Ca^{2+} gibi katyonlar ile yer değiştirir. Büyük organik katyonlar tabakaları şişirir ve Na-MMT'nin hidrofobik özellik kazanmasını sağlar. Sonuç olarak organik olarak modifiye edilmiş ve organokil olarak bilinen O-MMT elde edilir. O-MMT'de ayrıca tabakalar arası uzaklığın homojen olmadığı ve çoklu

tabakalı bir yapıya sahip olduğu piklerin yayvan olmasından da anlaşılmaktadır. Buradan da yüzey aktif maddenin tabakalar arasında farklı yönlendirmelerde yerleştiği sonucuna varılabilir.



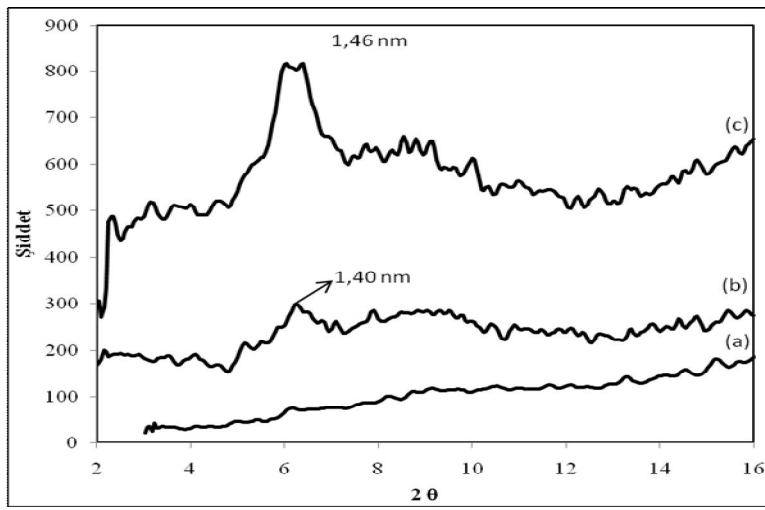
Şekil 4.10. O-MMT'nin XRD deseni ($\lambda = 0,15406$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$)

Alkil amonyum gibi organik katyonlar kil tabakaları arasına uygulanan miktarlarına bağlı olarak katyon değiştirme kapasitesi kadar iyon değişim mekanizması gereğince tek veya çift tabakalı halde yerleşirken, daha uzun zincirli katyonlar, kendi aralarındaki hidrofobik etkileşimler nedeniyle yalancı üç tabakalı veya parafin yapısı biçiminde yerleşirler [90].

K1, K2 ve K3 nanokompozitlerin XRD desenleri Şekil 4.11'de karşılaştırmalı olarak verildi. K1 [PIn(%94,5)/O-MMT(%5,5)] nanokompozitinde herhangi bir XRD piki görülmedi, bu da kil tabakalarının polimer matrisinde düzensiz bir şekilde dağıldığını gösterdi. [91]. Kil miktarının artırıldığı K2 [PIn(%92,8)/O-MMT(%7,2)] ve K3 [PIn(%87,9)/O-MMT(%12,1)] nanokompozitlerinde ise sırasıyla $2\theta = 6,30^\circ$ ve $6,05^\circ$ 'deki pikler 1,40 nm ve 1,46 nm ye karşılık gelmektedir. K2 ve K3 nanokompozitlerinde gözlenen pikler Na-MMT ile kıyaslandığında Na-MMT'de $7,975^\circ$ de gözlenen pikinin $6,30^\circ$ ve $6,05^\circ$ ye kaydığı, 1,1 nm olan $d_{(001)}$ 'in 1,40 nm ve 1,46 nm olduğu tespit edildi. Bu veriler ışığında K2 ve K3 nanokompozitlerinde

PIn matrisinin Na-MMT tabakaları arasına girerek $d_{(001)}$ 'i genişlettiği ve aralanmış nanokompozit yapıyı oluşturduğunu söylemek mümkündür [92].

Li ve ark. (2007) polipirol (PPy)/O-MMT nanokompozitlerin özelliklerini incelemişler ve düşük PPy oranlarında aralanmış tabakalı nanokompozit yapı oluşurken PPy oranı artırıldığında polimer matrisin kil tabakaları arasına girerek tabakaları dağıttığını belirtmişlerdir [93].



Şekil 4.11. Nanokompozitlerin XRD deseni: (a) K1, (b) K2, (c) K3
($\lambda = 0,15406$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$)

4.5. Element Analizi Sonuçları

Ham bentonit ve Na-MMT'nin kimyasal içeriğini açığa çıkarmak amacı ile XRF ile yapılan element analizi sonuçları Çizelge 4.3'de verildi.

Çizelge 4.3. Ham Bentonit ve Na-MMT'nin element analizi sonuçları

Analiz Sonucu (%, m/m)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Kızdırma kaybı
Ham Bentonit	2,5	2,6	19,2	58,7	2,0	3,0	0,45	4,1	7,0
Na-MMT	3,1	2,0	19,9	61	0,3	0,8	0,2	5,8	6,9

Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi ham bentonitin zenginleştirilmesi sonunda yapıdaki Na içeriğinin artması ve Ca içeriğininde azalması MMT'nin ağırlıklı olarak Na türü MMT ye dönüştüğünü göstermektedir. Bunun yanında sonuçlar zenginleştirmeden

sonra kilde MMT dışında minerallerin olabileceğini de işaret etmektedir. Element analizinde belirlenen K ve Fe, kil yapısında bulunan ve XRD desenlerinde de gözlenen ($2\theta = 28,5^\circ$) feldispattan kaynaklanmaktadır.

Kimyasal olarak MMT, hidratize sodyum kalsiyum alüminyum magnezyum silikat hidroksittir $[(Na,Ca)_x(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O]$. Bunun yanında yapısında diğer katyonlar da yaygın olarak bulunur ve miktarları MMT'nin kaynağına göre değişiklik gösterir.

O-MMT'nin CHN element analizi sonuçları Çizelge 4.4'de verildi ve bu verilerden yararlanılarak Na-MMT'deki yüzey aktif madde miktarı hesaplandı.

Çizelge 4.4. O-MMT'nin CHN element analizi sonuçları

Element	%C	%N	%H
Deneyisel	16,36	1,04	4,01

Element analizi ile O-MMT'de 0,271 g CTMAB/g kil bulunduğu sonucuna varıldı.

PIn'in CHN element analizi ve AAS ile Fe analizi sonuçları Çizelge 4.5'de verildi. Elde edilen sonuçlar teorik olarak beklenenler ile uyum içerisinde olup, inden monomerinden başarılı bir şekilde PIn sentezlendiğini gösterdi. İndende bulunmayıp PIn'de gözlenen % 0,8282 lik Fe, PIn'in yapısından uzaklaştırılamayan $FeCl_3^-$ dopant anyonundan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.5. PIn'in element analizi sonuçları

Element	%C	%N	%H	%Fe
Deneyisel	91,23	-	7,07	0,8282
Hesaplanan	93,1	-	6,90	-

PIn/O-MMT nanokompozitlerin CHN element analizi sonuçları Çizelge 4.6'da verildi. K1, K2 ve K3 nanokompozitleri deneyisel olarak sırasıyla [PIn(%95)/O-MMT(%5)], [PIn(%90)/O-MMT(%10)] ve [PIn(%85)/O-MMT(%15)] içermesi hedeflenmişti, ancak element analizi sonuçlarından K1, K2 ve K3 nanokompozitlerin

sırasıyla [PIn(%94,5)/O-MMT(%5,5)], [PIn(%92,8)/O-MMT(%7,2)] ve [PIn(%87,9)/O-MMT(%12,1)] içerdiği belirlendi.

Çizelge 4.6. PIn/O-MMT nanokompozitlerin element analizi sonuçları

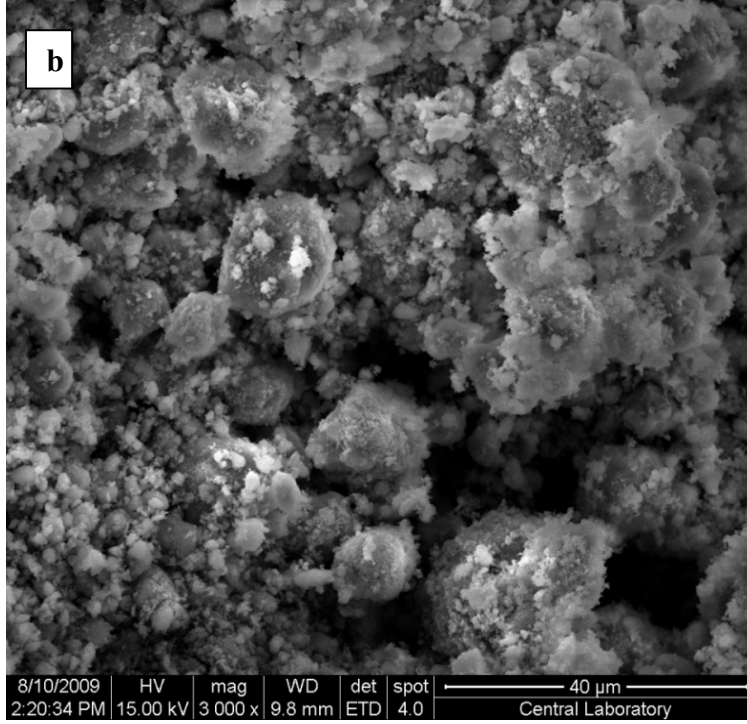
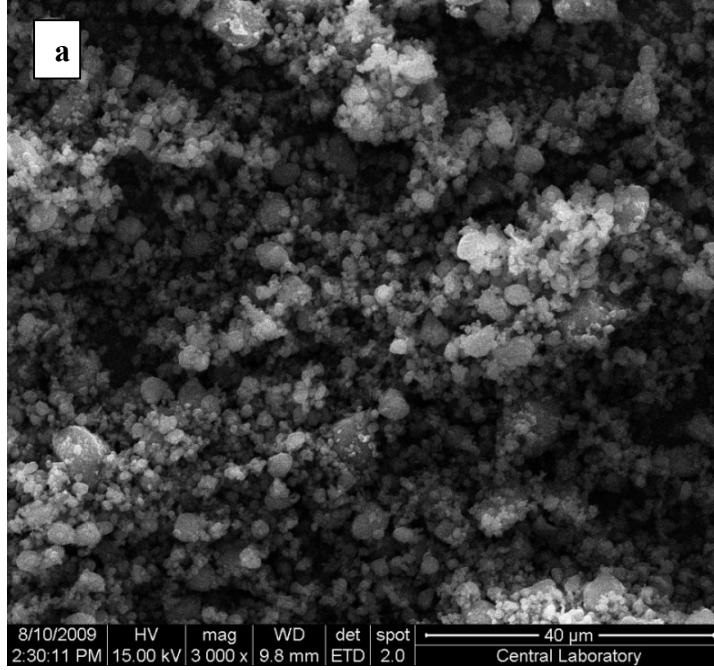
Numune	%C	%N	%H
K1	88,05	0,16	6,76
K2	86,42	0,13	6,61
K3	81,86	0,23	6,39

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

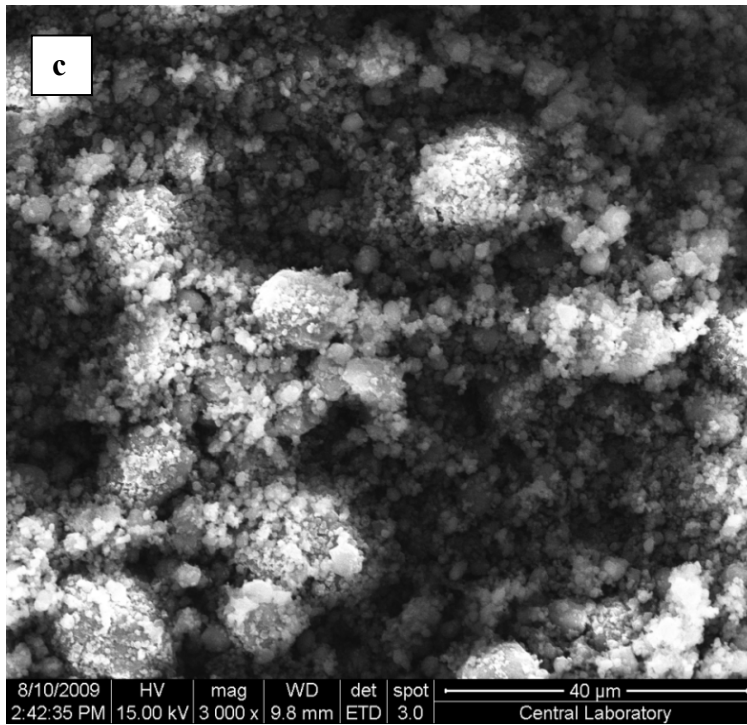
PIn'in SEM görüntüsü (Resim 4.1a) incelendiğinde, yüzey morfolojisinin sık istiflenmiş, farklı tanecik boyutlarında ve gözenekli bir yapıda olduğu görüldü. PIn/CaCO₃ kompozit sentezi ile ilgili bir çalışmada da PIn için benzer morfoloji rapor edilmiştir [94].

O-MMT'nin SEM görüntüsü incelendiğinde farklı büyüklüklerde çoklu tabakalı yapıda ve küresel boyutta taneciklerden oluştuğu ve bu taneciklerin yüzeyinde süngerimsi yapıda yüzey aktif maddenin biriktiği görüldü (Resim 4.1b).

K2 nanokompozitin SEM görüntüsü incelendiğinde (Resim 4.1c) ise O-MMT tanecikleri çevresinde PIn taneciklerinin toplandığı, tanecikli ve gözenekli yapıda olduğu görüldü. Bu durum PIn ve O-MMT'nin birbiri içerisinde uyumlu bir şekilde dağıldıklarını göstermektedir. K1 ve K3 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri ise EK-4 (a,b)'de verildi.



Resim 4.1. SEM görüntüleri (3000X): a) PIn, b) O-MMT



Resim 4.1 (Devam). SEM görüntüleri (3000X): c) K2

4.7. PIn, Na-MMT ve PIn/O-MMT Nanokompozitlerin Verim, İletkenlik, Manyetik duyarlılık ve Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIn/O-MMT nanokompozitlerin %verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.7’de verildi:

Çizelge 4.7. PIn, Na-MMT ve PIN/O-MMT nanokompozitlerin %verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri

Numune	Verim (%, m/m)	İletkenlik (σ , Scm^{-1})	Manyetik duyarlılık (X_g , cm/g)	Yoğunluk (d, gcm^{-3})
PIn	%90	9.27×10^{-6}	3.52×10^{-6}	1.04
Na-MMT	-	5.90×10^{-7}	7.46×10^{-6}	1,88
O-MMT	–	2.79×10^{-7}	6.69×10^{-6}	1.58
K1	92	5.53×10^{-6}	2.06×10^{-6}	1.07
K2	94	5.08×10^{-6}	1.65×10^{-6}	1.08
K3	95	3.66×10^{-6}	1.87×10^{-6}	1.09

Kimyasal yöntemle susuz ortamda $n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}}$ oranı 1:1 alınarak sentezlenen PIn'in oda sıcaklığında $\sigma = 9,27 \times 10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu bulundu. Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi PIn kütlege %90 verimle elde edildi ve $d = 1,04 \text{ gcm}^{-3}$ olarak hesaplandı. Kimyasal yöntemle PIn sentezinin yapıldığı başka çalışmalarda belirtildiğine göre FeCl_3 dopantın dışında örneğin; kümül metileter/titanyum tetraklorür ($\text{CUOMe} / \text{TiCl}_4$) başlatıcı sistemi ile -65°C sıcaklıkta 45 dakika sürede metanol çözücüsü kullanılarak %95 verimle [81], trpilyum hegzakloroantimon ($\text{C}_7\text{H}_7^+ \text{SbCl}_5^-$) başlatıcı sistemi ile 22°C sıcaklıkta 15 dakika sürede metilen diklorür (CH_2Cl_2) çözücüsü kullanılarak %97 verimle [18], kümül klorür/titanyum tetraklorür ($\text{CumCl} / \text{TiCl}_4$) başlatıcı sistemi ile -40°C sıcaklıkta metilen diklorür (CH_2Cl_2) çözücüsü kullanarak 6 dakika sürede % 100 verimle [19], PIn sentezleri rapor edilmiştir. Sentez yönteminin iletkenliğin yanında polimerin morfolojisini ve elektrokimyasal aktivitesini de etkilediği belirtilmiştir [95]. Bunlar da SEM çalışmaları ile araştırılmaktadır.

PIn/O-MMT nanokompozitlerin iletkenlikleri beklenildiği gibi PIn'den düşük çıkmıştır ve nanokompozit yapısındaki O-MMT oranı arttıkça iletkenlik düşmüştür. DBSA dopant olarak kullanılarak yerinde polimerleşme ile polianilin-DBSA/organo kil nanokompozitlerin sentezlendiği bir çalışmada iletkenliklerin, monomer:kil oranı 1:3 alındığında PAN'ninkinden yüksek; 1:6 alındığında ise düşük olarak bulunduğu rapor edilmiştir [96]. İletkenlikteki düşme yalıtkan kil tabakalarının varlığıyla iletken zincirlerin üç boyutlu organizasyonlarının bozulması ve tabakalar arasında polimer zincirlerinin hapsedilmesine atfedilmiştir. İletkenlikteki artış ise tabakalar arasındaki polimer zincirlerinin yumak halinden daha uzamış konformasyona geçtiği varsayılarak serbest yük taşıyıcı türlerin oluşmasına bağlanmıştır. Emülsiyon polimerleşmesi ile poli(1-naftilamin)/MMT nanokompozitlerin sentezlendiği bir çalışmada nanokompozitin iletkenliğinin poli(1-naftilamin)'den düşük olmasını MMT varlığının yük transferini engellemesi nedeniyle olduğu önerilmiştir [97]. Bunun yanında MMT'nin elektriksel iletkenliğe sahip olmaması ve MMT tabakalarının polimer matrisine girmesinin, molekül ağırlığının düşmesine ve buna bağlı olarak iletkenliğin azalmasına neden olduğu belirtilmiştir [98, 99].

İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması hakkında bilgi edinmek için Gouy terazisi ile yapılan manyetik duyarlılık ölçümlerinde, PIn'in manyetik duyarlılık değerinin $+3,52 \times 10^{-6}$ olduğu bulundu. Malzemenin negatif manyetik duyarlılık değeri diamanyetizma, pozitif manyetik duyarlılık değeri ise paramagnetizma gösterdiğini belirtir [100]. Buradan PIn'in paramanyetizmaya sahip olduğu yani iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğü sonucuna varıldı [101].

PIn/O-MMT nanokompozitlerin manyetik duyarlılık ölçümleri de bütün nanokompozitlerin pozitif değerde manyetik duyarlılık değerlerine sahip olduğunu ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğünü gösterdi.

4.8. Dielektrik Sabiti Ölçümü Sonuçları

Bir materyale dışarıdan elektrik alanı uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse dielektrik materyal olarak adlandırılır. Dielektrik sabiti (ϵ) ise materyalin iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan miktardır. Bir elektrik alanının (E) etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olur. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, ϵ gösterir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve E ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır [102]. ER çalışmalarında süspansiyon ortamında asılı duran taneciklere E uygulanıp, tanecikler polarize olmaya zorlandığı için ER akışkanların davranışı dağılan fazın ϵ değeri ile yakından ilişkilidir [103]. Literatürde ER taneciklerin $\epsilon = 2-10.000$ arasında olmaları gerektiği belirtilmektedir [5]. Ancak yüksek ϵ değerine sahip taneciklerde E altında yüksek dielektrik kaybı meydana gelmektedir. Bunun yanında yüksek iletkenliğe sahip taneciklerinde yüksek E'de elektriksel olarak bozunmaya uğradığı rapor edilmektedir.

Çizelge 4.8. PIn, Na-MMT, O-MMT, K1, K2 ve K3 numunelerin ϵ sonuçları

Numune	PIn	Na –MMT	O –MMT	K1	K2	K3
Dielektrik sabiti	4,31	7,45	6,45	4,12	5,82	5,94

Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi K2 ve K3 nanokompozitlerin ϵ değerleri PIn'e göre artış gösterirken K1 nanokompozitin ϵ değeri düşük çıkmıştır. Bu düşüş PIn

zincirlerinin O-MMT tabakaları arasına nüfuz etmesi veya tabakaların PIn içinde dağılmış yapı göstermesi nedeniyle uzun ve düzenli zincirler olarak bulunamamasına atfedilebilir. PIn kısa zincirlerle O-MMT tabakaları arasında daha rastgele bir dağılım gösterir. O-MMT tabakaları arasındaki PIn zincirlerinin dipol oryantasyonları nano-ölçekte kısıtlanır, sistemin entropisi azalır. Bu kısıtlama etkisi moleküler yapıda yerel tekrar düzenlenme (reorientation) dinamiklerinin doğrudan bir yansıması olarak yorumlanabilir. XRD sonuçları da PIn'in tabakalar arasındaki bu dağılımını desteklemektedir. Yapılan çalışmalardan elde edilen ϵ değerlerinin ER tanecikleri için literatürde verilen aralığa uygun olduğu görülmektedir.

Bir çalışmada %3 (m/m)'ün üzerinde kil içeriği olan poliimit/MMT nanokompozitin dielektrik sabiti değeri polimere göre daha düşük bulunmuş ve MMT miktarı arttıkça ϵ 'daki azalmada da artış gözlenmiştir [104]. Polistiren–kil nanokompozit malzeme üzerine yapılan bir dielektrik çalışmada da nanokompozitin ϵ değerinde kile oranla bir azalma tespit edilmiş ve bu durum kil tabakaları arasında polimerin daha kısa zincirli yapılar olarak bulunması, rastgele dağılma göstermesi ve tabakalı silikatlarda nanoskopik hapsedilme nedeni ile dipol yönlenmenin zor olduğundan kaynaklandığı rapor edilmiştir [105].

4.9. Tanecik Boyutu Ölçümü Sonuçları

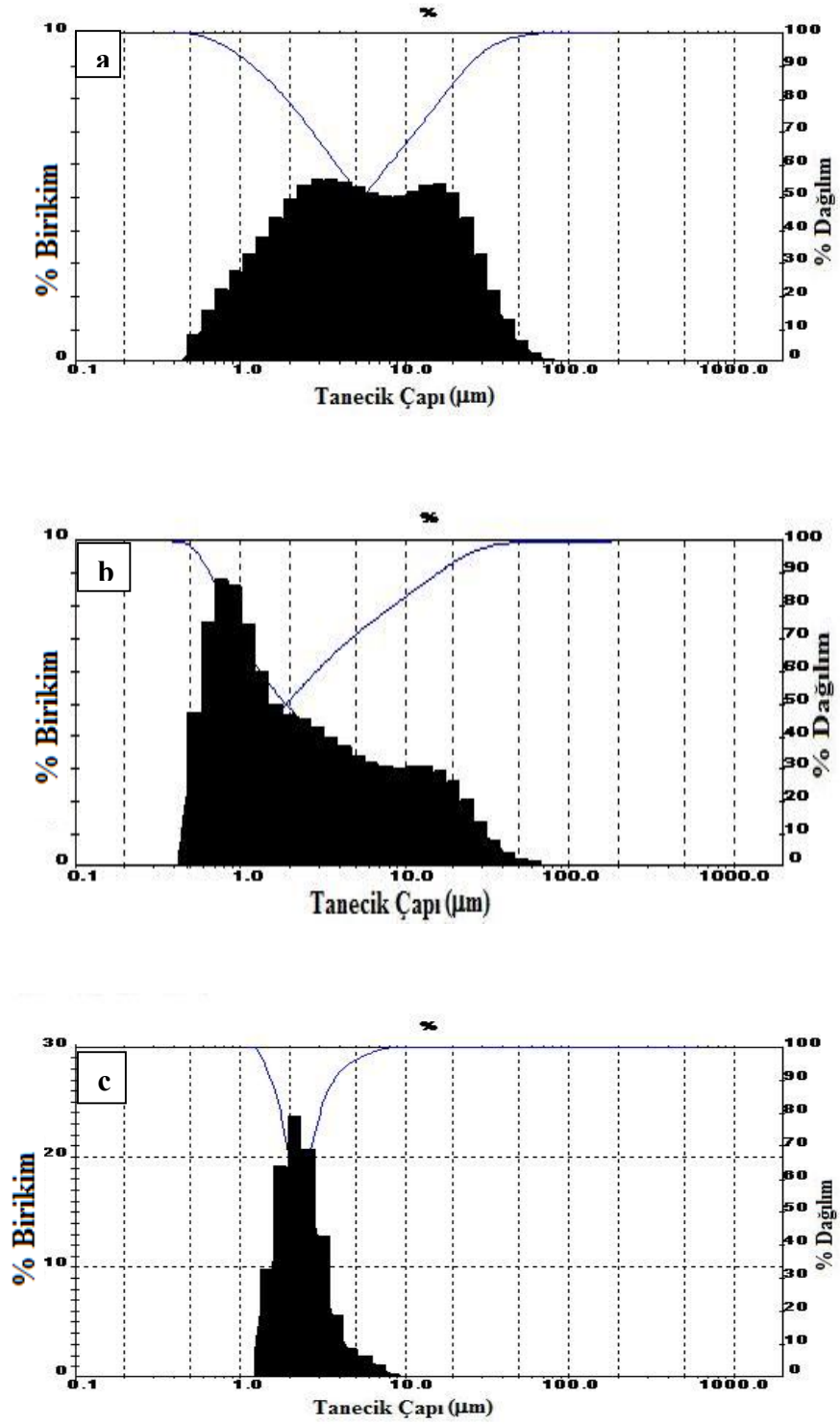
Elektroreolojik etkinin tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı, bu etkileşimler sonucunda taneciklerin elektrotlar arasında polarize olarak zincir yapısı oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle ER çalışmalarda tanecik büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. ER aktivite göstermesi beklenen tanecik yapısının yerçekimine karşı dayanıklı olabilmesi için boyutunun mikrometre mertebesinde olması araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Kojima ve ark. (1995) 15–50 μm büyüklüğündeki taneciklerin ER özelliklerini incelemişler ve yüksek ER aktivite elde ettiklerini rapor etmişlerdir [106]. Ayrıca literatürde ER aktivite gösteren parçacıkların 0,1-100 μm arasında olması gerektiği de rapor edilmiştir [70].

PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIn/O-MMT nanokompozitlerin, tanecik boyutunun küçültülmesi amacıyla üç boyutlu bir değirmende 20 saat süreyle öğütüldü. Öğütme işlemi sırasında daha uzun öğütme sürelerinde topaklanmalar gözlemlendiği için daha küçük tanecik boyutuna inilemedi. Öğütülen örneklerin tanecik büyüklükleri, dinamik ışık saçılımı (DLS) spektrometresi ile ölçülerek, toplanan veriler Malvern Master sizer software ile Fraunhofer saçılma teorisine göre değerlendirildi [78]. Elde edilen tanecik boyutu verileri Çizelge 4.9’da, tanecik boyutu dağılım eğrileri O-MMT, PIn ve K2 için Şekil 4.12a–Şekil 4.12c’de, Na-MMT, K1 ve K3 için EK-5 (a,b) de verildi. Çalışılan numunelerin elektoreolojik ölçümleri bu tanecik boyutlarında gerçekleştirildi.

Çizelge 4.9. Numunelerin tanecik büyüklükleri

Tanecik büyüklükleri Madde	$d_{(0,1)}$ (μm)	$d_{(0,5)}$ (μm)	$d_{(0,9)}$ (μm)
PIn	0,66	1,91	15,86
Na-MMT	2,89	9,24	24,89
O-MMT	1,21	5,52	24,17
K1	0,66	2,15	11,52
K2	1,56	2,29	3,73
K3	1,59	3,76	12,02

Çizelge 4.9’da görüldüğü gibi elde edilen nanokompozitlerin ortalama tanecik büyüklüğü ($d_{(0,5)}$) artan O-MMT miktarı ile orantılı olarak artmaktadır. Tanecik boyutu dağılımları incelendiğinde K1 ve K3 numuneleri için polidispers bir dağılım gözlenirken, K2 numunesi için daha dar bir aralıkta monodispers bir dağılım görülmekte bu da PIn ve O-MMT nin uyumlu yeni bir malzeme oluşturduğunu gösterir. SEM görüntüleri de bunu desteklemektedir (Bkz Bölüm 4.6).



Şekil 4.12. Tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramları: a) O-MMT, b) PIn, c) K2

4.10. Süspansiyonların Koloidal Kararlılıkları

Elektroreolojik akışkanlarda aranan en önemli özelliklerden birisi çökelme kararlılığıdır. ER akışkanların uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökelme göstermemeleri ve tortu bırakmamaları istenir. Bir süspansiyonda asılı duran taneciklerin çökelme özelliği onun ticari olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceği hakkında bakılan ana kriterlerden birisidir [107]. ER aktivitenin bir süspansiyondaki tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Süspansiyona bir E uygulandığında, bu etkileşimler sonucu tanecikler zincir yapısı oluşturur. Süspansiyon yapısının çökelmeye karşı koloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilir.

Koloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisini araştırmak amacıyla silikon yağı (SO) içerisinde hacimce $\phi = \%25$ ' lik derişimlerde hazırlanan Na-MMT/SO, O-MMT/SO, PIn/SO, K1/SO, K2/SO ve K3/SO süspansiyonları, 25°C'daki sabit su banyosunda bekletildi ve 25 gün sonunda en kararlı süspansiyon sistemi belirlendi. Bu kararlı süspansiyon sisteminde dağılan fazdan $\phi = \%5$ - $\%25$ 'lik hacim kesirlerinde hazırlanan süspansiyonlarda ise hacim kesrinin etkisi incelendi. İlk çökelmenin görüldüğü an süspansiyonun koloidal kararsızlık göstermeye başladığı an olarak tespit edildi. Çökelme kararlılığı oranları (ÇKO) Bölüm 3.2.15'de anlatıldığı gibi hesaplandı. Çizelge 4.10'da süspansiyonu hazırlanan her bir numunenin yoğunluğu, tanecik boyutu ve $\phi = \%25$ 'lik süspansiyonlar için 25 günün sonunda hesaplanan ÇKO değerleri verildi. Koloidal kararlılığa dağılan fazın türünün etkisi Şekil 4.14'de, en kararlı dağılan faz için hacim kesrinin etkisi ise Şekil 4.15'de verildi.

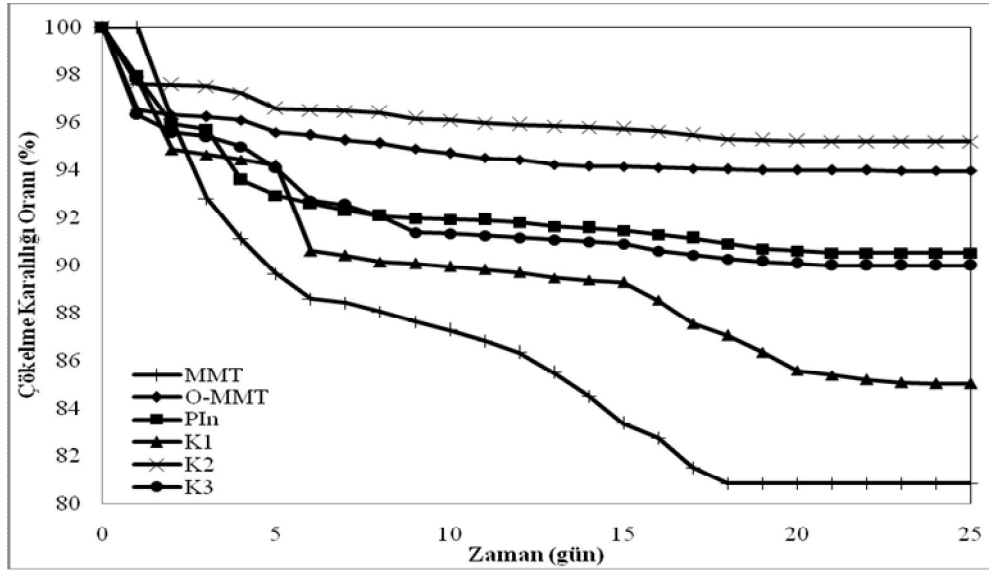
Koloidal kararlılık üzerinde etkin olan faktörlerden bir tanesi dağılan faz ile dağıtıcı faz arasındaki yoğunluk farkıdır. Yoğunluklar açısından koloidal kararlılığa bakıldığında PIn, K1, K2 ve K3 nanokompozitleri kıyaslandığında yoğunlukları birbirlerine yakın olduğundan belirleyici bir etki gözlenmedi. Na-MMT ve O-MMT kıyaslandığında ise O-MMT nin yoğunluğunun Na-MMT den düşük olması, koloidal kararlılığın Na-MMT den yüksek çıkmasına neden olmuştur. Ayrıca O-MMT'de yapıya giren yüzey aktif maddenin tanecik yüzeyindeki iyon şiddetini artırması,

taneciklerin bir araya gelerek çökmelerine engel olmaktadır. Buda koloidal kararlılığın 25 gün sonunda %94 gibi yüksek bir değerde çıkmasının bir yorumu olabilir.

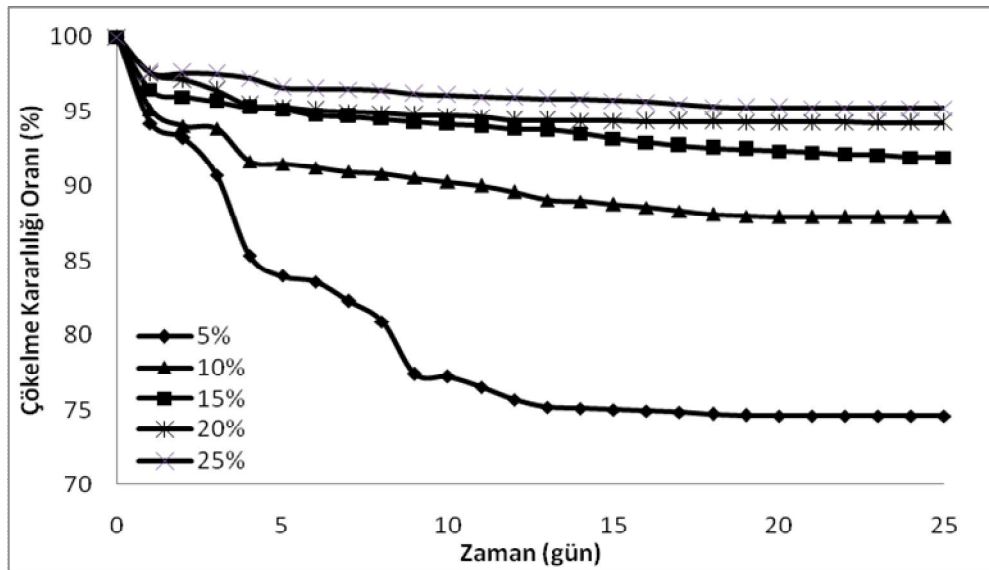
Çizelge 4.10. Numunelerin yoğunluk, tanecik boyutu ve 25 gündeki ÇKO verileri ($\phi = \%25$, $d_{SO} = 0,97 \text{ gcm}^{-3}$)

Numune	Yoğunluk (gcm^{-3})	Tanecik boyutu ($d_{(0,5)}, \mu\text{m}$)	ÇKO (%)
PIn	1,04	1,91	90,5
Na-MMT	1,88	9,24	80,8
O-MMT	1.58	5,52	94,0
K1	1.07	2,15	85,0
K2	1.08	2,29	95,2
K3	1.09	3,76	90,0

K1, K2 ve K3 nanokompozit numunelerin koloidal kararlılıkları PIn'dan daha yüksek çıkmıştır. Nanokompozitlerin koloidal kararlılıkları kıyaslandığında yapıya giren O-MMT miktarı arttıkça koloidal kararlılığın arttığı gözlenmiştir. K2/SO sisteminin koloidal kararlılığının diğer nanokompozit/SO süspansiyon sistemlerinininkinden fazla olması, tanecik boyutu dağılımının diğer nanokompozitlere göre daha dar bir aralıkta olmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.13. Koloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi ($\phi = \%25$, $T=25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.14. Koloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi. Numune: K2, $T = 25^\circ\text{C}$

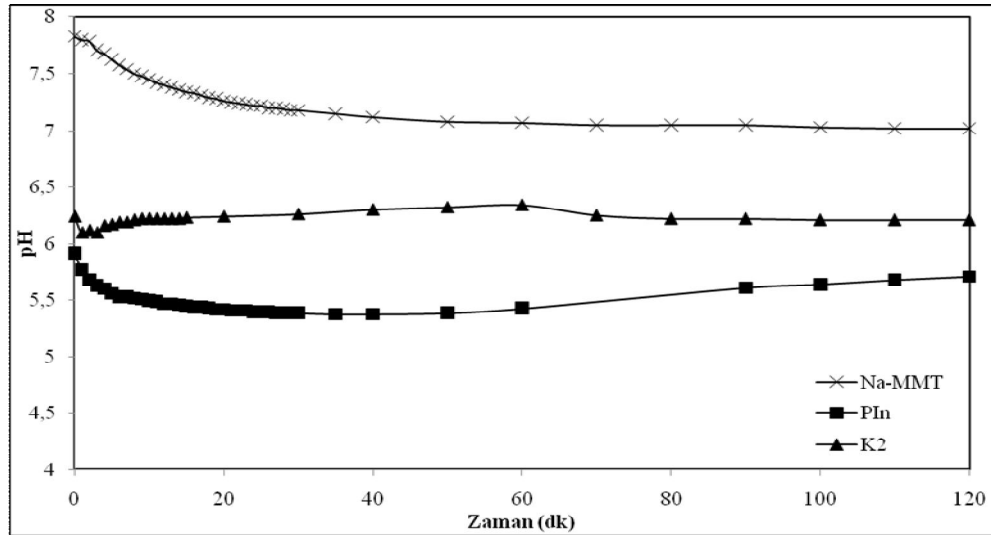
Şekil 4.14'de K2/SO süspansiyon sistemi için koloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi görülmektedir. Hacim kesri fazla olan süspansiyonların daha yavaş, hacim kesri az olan süspansiyonların ise daha hızlı çöktükleri gözlemlendi. Genellikle hacim kesri arttıkça süspansiyon içindeki tanecik sayısı da artacağından yer çekimi etkisiyle çökme hızının ve çöken tanecik sayısının artması beklenirken, tam tersi bir durum gözlemlenmiştir. Düşük derişimlerde yer çekimi kuvveti baskın olurken, yüksek

derişimlerde tanecikler arası itme kuvvetlerinin baskın olması, sonucun bu şekilde çıkmasına neden olmuş olabilir [108]. $\phi = \%25$ lik numunenin çökelme kararlılığı oranının 25 gün süre boyunca $\%95'$ in üzerinde kaldığı gözlemlenmiştir. Bu da endüstriyel uygulamalar açısından istenilen bir durumdur. Benzer sonuçlar literatürde de çeşitli araştırmacılar tarafından çeşitli süspansiyon sistemleri için rapor edilmiştir [109].

4.11. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

pH Üzerine Zamanın Etkisi

Na-MMT, PIn ve K2 numunelerinden hazırlanan koloidal dispersiyonların sulu ortamdaki ($c = 0,1$ g/L) koloidal davranışları zamana bağlı olarak Şekil 4.15'de verildi.



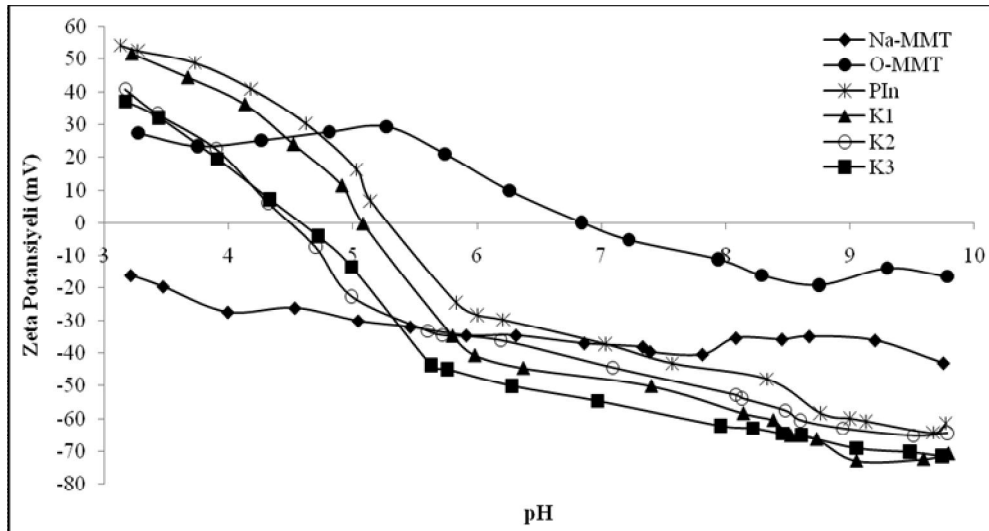
Şekil 4.15. pH üzerine zamanın etkisi.
Numune: Na-MMT, PIn, K2; su içerisinde $c = 0,1$ g/L

Şekil 4.15'de numunelerin zamanla pH'larındaki değişimler incelendiğinde Na-MMT için başlangıç pH'sı 7,83 olarak ölçüldü ve 30 dakika sonunda $pH = 7,18$, 120 dakika sonunda ise $pH = 7,02$ ye düştüğü daha fazla da bir değişimin olmadığı

gözlendi. Zamanla pH değerindeki bu düşüş, Na-MMT yapısındaki Si atomlarının bir kısmının kil yapısını terk ederek çözeltide OH^- iyonları ile $\text{Si}(\text{OH})_3^-$, $\text{Si}(\text{OH})_4$ gibi yapıları oluşturması ile izah edilebilir. PIn için pH profili incelendiğinde başlangıç pH'sı 5,92 olarak ölçüldü ve 30 dakika sonunda pH = 5,39, 120 dakika sonunda ise pH = 5,71 olarak belirlendi. PIn için zamanla pH değerindeki bu düşüş yapıdaki dopant katyonun çözeltiye geçerek OH^- iyonları ile birleşmesi ve ortamdaki OH^- iyonlarının azalmasıyla izah edilebilir. K2 nanokompoziti için pH profili incelendiğinde ise başlangıç pH'sı 6,24 olarak ölçüldü ve 120 dakika sonunda pH = 6,21 olduğu pH da pek bir değişimin olmadığı tespit edildi. Yapılan deneyler her üç numunenin de 120 dakika sonunda iyonik dengeye ulaştığı ve kararlı kaldığını gösterdi.

Zeta Potansiyeli Üzerine pH Etkisi

Şekil 4.16'da çalışılan Na-MMT, O-MMT, PIn, K1, K2 ve K3 numunelerinden hazırlanan koloidal dispersiyonların zeta potansiyeli (ζ) değerlerinin pH ile değişimine ait grafik verildi. Bu grafikten elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.11'de verildi.



Şekil 4.16. Zeta potansiyeline pH'nın etkisi (su içinde c = 0,1g/L)

Şekil 4.16’da zeta potansiyeline pH’nın etkisi incelendiğinde artan pH’larda Na-MMT’nin diğer örneklerle kıyasla daha dar bir ζ değişimi gösterdiği belirlendi (pH=3,21 de $\zeta = -16$ mV, pH= 9,8 de $\zeta = -37,8$) [110].

O-MMT’nin ζ değerleri MMT ile karşılaştırıldığında zaman daha pozitif değerlerde olduğu görüldü. Bu da modifikasyon sırasında ortama ilave edilen katyonik yüzey aktif madde olan CTMAB den kaynaklanmaktadır.

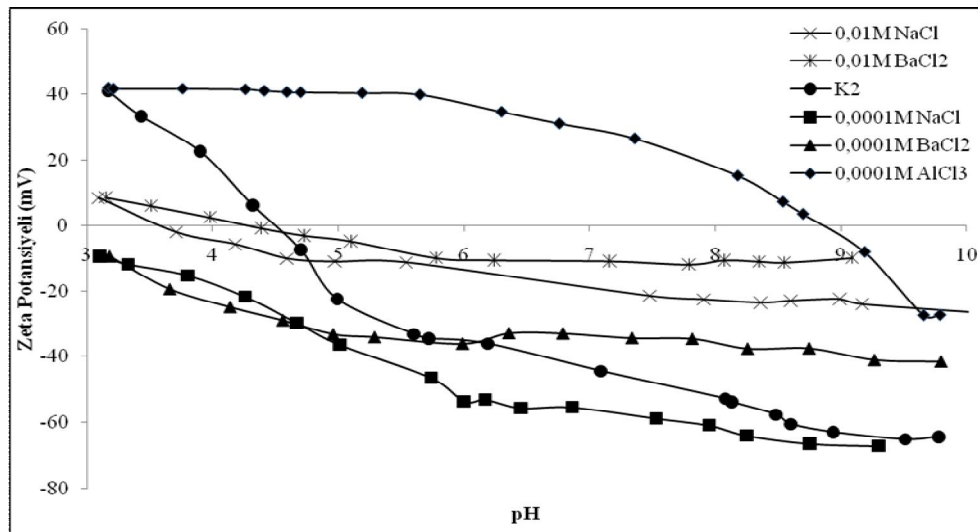
PIn de pH ile çok daha geniş aralıklı bir ζ değişimi ve izoelektronik nokta gözlemlendi. PIn’nin yapısında bulunan karşıt dopant anyonları (Cl^-) sulu çözeltide PIn’nin etrafını sarmakta ve bir negatif ζ ($\zeta = -40,8$ mV, $c = 0,1$ g/L) oluşturmaktadır. Ortama H_3O^+ ilave edildikçe Cl^- iyonlarının etrafı pozitif yüklerle sarılmakta, ζ pozitifeye kaymakta, pH= 5,31 de izoelektronik noktadan geçmekte ve pH = 3,13 de $\zeta = 54,2$ mV değerine ulaşmaktadır. Normal sulu koloidal dispersiyondan başlayıp ortama baz ilave edildikçe çözelti ortamına giren OH^- iyonları ortamda aynı yüklü iyonların sayısını arttırmakta ve ζ değerini daha negatif değerlere kaydırmaktadır. pH = 9,77 de $\zeta = -61,7$ mV en düşük değer olarak gözlenmiştir. Bu durumda elimizdeki PIn’in endüstriyel uygulamalar için koloidal kararlılığı sağlayacak kadar ($+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$) ζ değerine sahip olduğu; diğer taraftan bazik ortamlarda daha kararlı koloidal dispersiyonlar oluşturacağı sonucuna varıldı.

K1-K3 kompozit serilerinde de PIn yüzdesindeki artışa paralel olarak yüksek pH değerlerine çıkıldıkça ζ nin daha negatife kaydığı gözlemlendi ($\zeta_{K3} = -71,4\text{mV} < \zeta_{K1} = -70,7\text{mV} < \zeta_{K2} = -64,4\text{mV}$). Ortama H_3O^+ iyonları ilave edildikçe kompozitlerin izoelektronik noktalarının (IEP) artan PIn miktarı ile orantılı olarak asidik bölge içinde kalmak koşulu ile daha düşük pH lara kaydığı gözlemlendi ($\text{IEP}_{K2} = 4,49 < \text{IEP}_{K3} = 4,58 < \text{IEP}_{K1} = 5,07$). En düşük pH değerlerinde ise kompozitlerin ζ aşağıdaki şekilde değiştiği gözlemlendi: ($\zeta_{K3} = 37\text{mV} < \zeta_{K2} = 40,8\text{mV} < \zeta_{K1} = 51,6\text{mV}$)

Çizelge 4.11. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi verileri

Numune	Normal pH	Normal ζ (mV)	Min pH	Min pH daki ζ (mV)	Max pH	Max pH daki ζ (mV)	IEP pH
Na-MMT	7,81	-40,4	3,21	-16	9,8	-37,8	-
O-MMT	7,61	-12,5	2,43	28,1	9,78	-16,4	4,37
PIIn	7,09	-40,8	3,13	54,2	9,77	-61,4	5,31
K1	7,34	-42,2	3,22	51,6	9,79	-70,7	5,07
K2	7,4	-38,4	3,17	40,8	9,78	-64,4	4,49
K3	6,7	-23,8	3,17	37	9,74	-71,4	4,58

Zeta Potansiyeli Üzerine Tuzların Etkisi

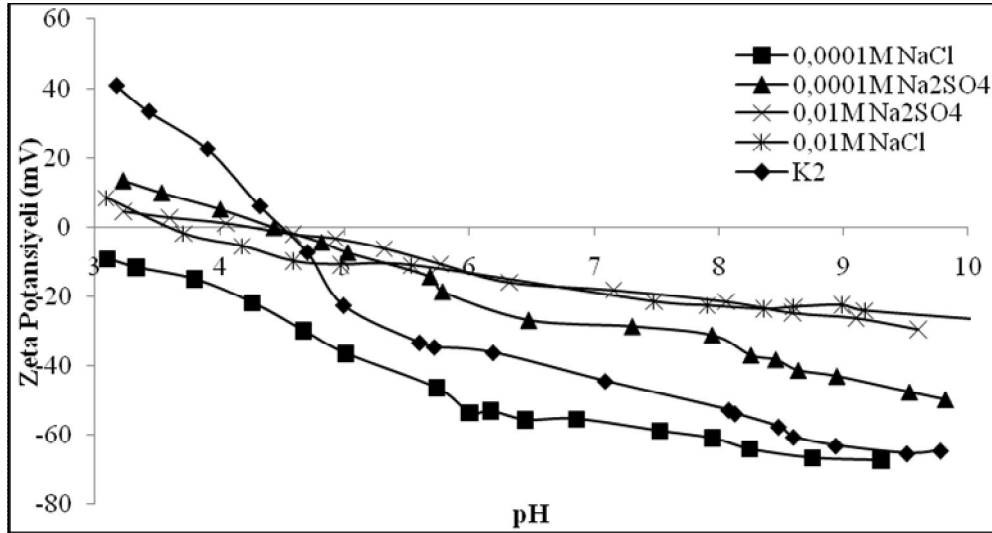


Şekil 4.17. Tek değerlikli (NaCl), çift değerlikli (BaCl₂) ve üç değerlikli (AlCl₃) katyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi. Numune K2, c = 0,1 g/L

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi tek değerlikli NaCl çözeltisinden gelen 10^{-4} M Na⁺ iyonu K2 nanokompozitin ζ değerini daha negatif değerlere kaydırırken iyon derişimi artırıldığında iyonik şiddet arttığından Na⁺ iyonları difuz tabakayı sıkıştırdığı için ζ değerinin daha pozitive kaydığı gözlemlendi. Çift (BaCl₂) ve üç değerlikli (AlCl₃) katyonik tuzlar tek değerlikli katyona göre iyonik şiddeti daha fazla arttırdıkları için elektriksel çift tabakayı bastırarak ζ değerini pozitif değerlere doğru kaydırdılar. Tek ve çift değerlikli katyonlar yüzey yükünü pek değiştirmezken üç değerlikli Al³⁺ iyonu K2 taneciklerinin yükünü değiştirerek ζ değerini pozitive çevirdi ve daha bazik bölgede IEP gözlemlendi (IEP= 8,85). 0,01M AlCl₃ tuzunda ilk pH

= 3,61 olarak ölçüldü ve pH = 3,85'in üzerine çıkılamadı. Bunun sebebi çözelti ortamında $Q_{\text{çç}} > K_{\text{çç}}$ olduğundan ortamdaki Al^{3+} iyonlarında $\text{Al}(\text{OH})_3$ şeklinde çökelme başlamasıdır.

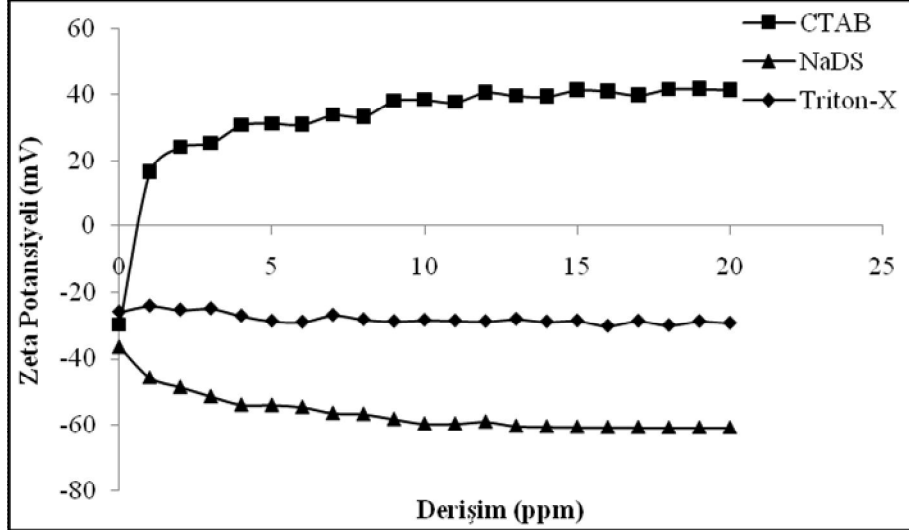
Gouy Chapman modeline göre [111], tek değerlikli katyonlar sudaki ζ değerinden daha pozitiflerde ζ değeri (daha fazla negatif) gözlenmesine sebep olurlar. Çünkü bu iyonlar sistemdeki H_3O^+ iyonu ile yer değiştirirler. Bu da elektriksel difüz çift tabaka kalınlığının genişlemesine neden olur. Sonuç olarak daha yüksek ζ değeri elde edilir. Çift değerlikli katyonlar ise tek değerlikliden daha düşük ζ değerine sahiptir.



Şekil 4.18. Tek ve çift değerlikli anyonik tuzların zeta potansiyeli üzerine etkisi, numune K2, $c = 0,1$ g/L

Şekil 4.18'de görüldüğü gibi 10^{-4} M Cl^- iyonları ζ değerini daha negatif değerlere kaydırırken 10^{-4} M ve 10^{-2} M SO_4^{2-} iyonlarının ζ değerini pozitif değerlere kaydıracağı gözlemlendi. Diğer taraftan koloidal dispersiyon ortamındaki iyon derişimi artırıldığında ζ değerlerinin pozitif değerlere doğru kaydığı tespit edildi.

Zeta Potansiyeli Üzerine Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi

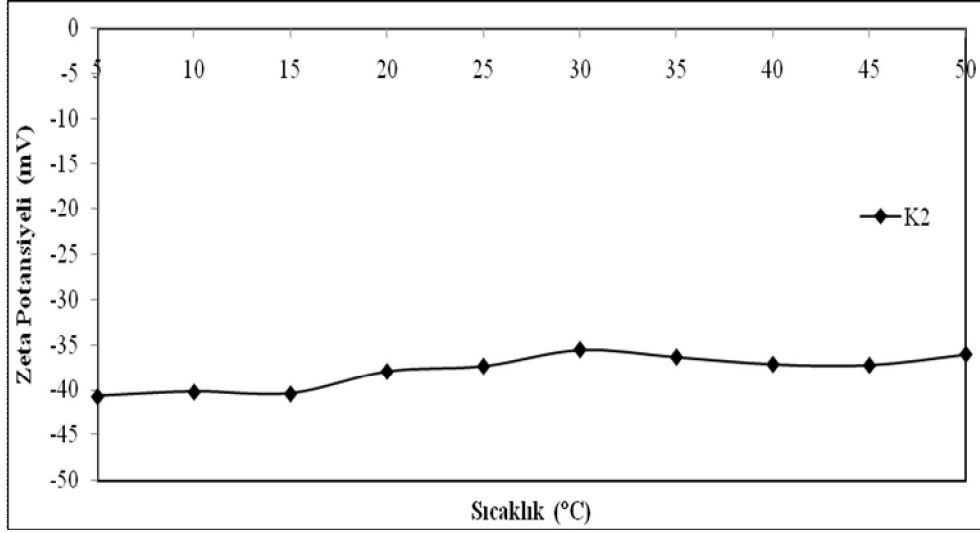


Şekil 4.19. Katyonik (CTMAB), anyonik (NaDS) ve iyonik olmayan (Triton-X) yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeli üzerine etkisi, numune K2, c = 0,1 g/L

Şekil 4.19’da görüldüğü gibi katyonik yüzey aktif maddeden (CTMAB) koloidal dispersiyon ortamına ilave edilmesi sonucu K2 taneciklerin yüzeyi pozitif iyonlarla kaplanmaya başladı, ζ değeri $\zeta = -29,8$ mV dan başlayarak c = 0,67 ppm derişimde IEP den geçti ve neticede c = 20 ppm de $\zeta = +41,5$ mV değerine ulaştı.

Anyonik yüzey aktif madde (NaDS) ilavesi ile K2 taneciklerin ζ değerinin az da olsa negatif değerlere doğru kaydığı gözlemlendi. Non iyonik yüzey aktif madde (Triton-X) ilavesinin ise K2 taneciklerin ζ değeri üzerinde deneysel hata sınırları içinde etkisinin olmadığı gözlemlendi [112].

Zeta Potansiyeli Üzerine Sıcaklık Etkisi



Şekil 4.20. Sıcaklığın zeta potansiyeli üzerine etkisi, numune K2, c = 0,1 g/L

Şekil 4.20’de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça ζ değerinde pozitif yönde çok az bir değişim gözlemlendi. Sıcaklığın viskozite, dielektrik sabiti ve iyon adsorpsiyonu gibi farklı parametreler üzerine etkisi olduğundan ζ değerinde de değişime neden olmaktadır.

Zeta potansiyelinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu Cooper’ın yapmış olduğu bir çalışmada aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir [113];

$$\zeta_T = \zeta_{298} (\epsilon_r/\eta)_{298} (\eta/\epsilon_r)_T \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte: ζ_T = T sıcaklığındaki zeta potansiyeli

ζ_{298} = 298 K deki zeta potansiyeli

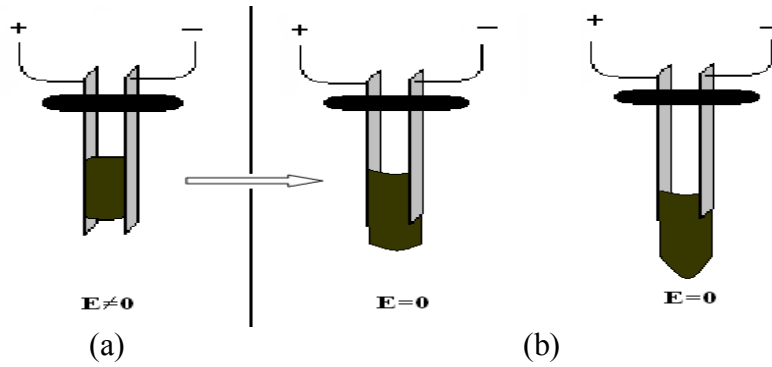
ϵ_r = dielektrik sabiti

η = viskozite’yi göstermektedir

4.12. Elektoreolojik Ölçümler

4.12.1. Paralel levha elektrotlar ile yapılan akış ölçümleri

Paralel plaka levha elektrotlar arasındaki bir ER akışkanın durumu Şekil 4.21’de verildi.



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

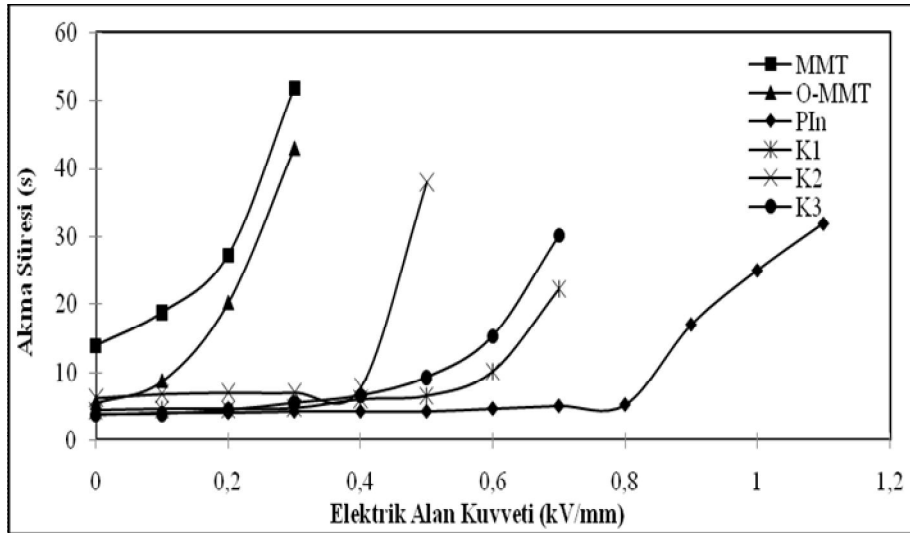
Şekil 4.21’de görüldüğü gibi elektrotlar arasına E uygulandığında (a durumu), akışkan katımsı bir hal almakta ve Newtonian olmayan bir elektoreolojik davranış sergilemekte; E uzaklaştırıldığında ise (b durumu) akışkan Newton yasasına uygun olarak yer çekimi kuvveti etkisi altında elektrotlar arasından akmaktadır. Bu dönüşüm ER akışkanlarda milisaniye gibi çok kısa sürede ve tersinir olarak gerçekleşebilmektedir.

Bu çalışmada akış süresi üzerine malzeme türünün etkisini araştırmak amacıyla $\phi = \%25$ sabit hacim kesrinde Na-MMT, O-MMT, PIn, K1, K2 ve K3 numuneleri ile SO ortamında hazırlanan süspansiyonların E varlığındaki akış süreleri Şekil 4.22’de verildi. Süspansiyon hacim kesrinin akış süresi üzerine etkisini araştırmak amacıyla ise, nanokompozitler içinde koloidal kararlılığı en fazla olan K2/SO sistemi çalışıldı (Şekil 4.23).

Şekil 4.22’de görüldüğü üzere düşük E uygulandığında süspansiyonların elektrotlar arasından çok kısa sürede aktığı, ancak belirli bir E değerine çıkıldığında akışın durduğu gözlemlendi. Na-MMT/SO ve O-MMT/SO sistemleri için 0,3 kV/mm’de sırası ile 51,81 s ve 43 s den sonra süspansiyonların elektrotlar arasında oluşturduğu köprüden dolayı akış kesildi ve belirtilen E varlığında daha uzun süre beklemlerde akış gerçekleşmedi. Düşük E değerlerinde akış süreleri çok düşük artışlar gösterirken, belirli bir eşik enerjisi (E_t) (süspansiyonun uygulanan dış E kuvvetini algılamaya başladığı E değerleri) değerinden sonra akış süresi keskin bir şekilde artış sergilemektedir. $\phi = 25$ ’lik süspansiyonların E_t değerlerindeki değişim şu şekildedir:

$$E_{t(\text{Na-MMT/SO})} = 0,10 \text{ kV/mm} < E_{t(\text{O-MMT/SO})} = 0,12 \text{ kV/mm} < E_{t(\text{K2/SO})} = 0,38 \text{ kV/mm} < E_{t(\text{K3/SO})} = 0,49 \text{ kV/mm} < E_{t(\text{K1/SO})} = 0,55 \text{ kV/mm} < E_{t(\text{PIn/SO})} = 0,75 \text{ kV/mm}.$$

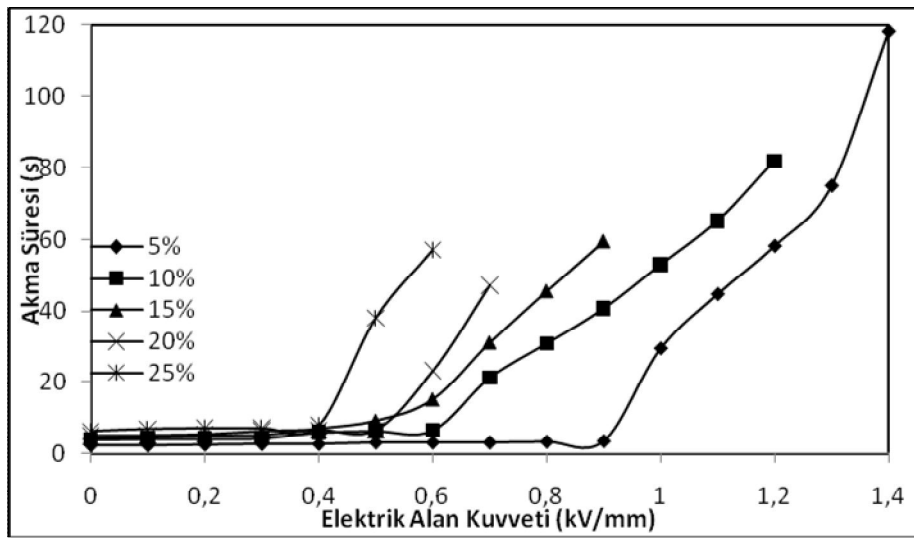
Görüldüğü gibi nanokompozitlerde yapıya giren O-MMT oranı arttıkça elektrik alanı algılama süresi düşmektedir. Bu durum sentezlenen nanokompozitlerin potansiyel endüstriyel uygulamalarda kullanımı için olumlu bir sonuçtur.



Şekil 4.22. Süspansiyonlarının elektrik alan kuvveti ile akış sürelerinin değişimi, (dağılıma ortamı: SO, $\phi = \%25$ (V/V))

Şekil 4.23’de görüldüğü gibi K2/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. Düşük E

değerlerinde akış süreleri çok düşük artışlar gösterirken, belirli bir E_t değerinden sonra akış süresi keskin bir şekilde artış sergilemektedir. Çeşitli ϕ değerlerinde hazırlanan K2/SO süspansiyon sistemi için E_t değerleri şu şekildedir: $E_{t(\phi = 25)} = 0,38$ kV/mm < $E_{t(\phi = 20)} = 0,49$ kV/mm < $E_{t(\phi = 15)} = 0,51$ kV/mm < $E_{t(\phi = 10)} = 0,55$ kV/mm < $E_{t(\phi = 5)} = 0,89$ kV/mm. K2/SO süspansiyonda ϕ arttıkça, E_t değerlerinin beklenildiği şekilde daha küçük E kuvvetlerine kaydığı belirlendi.



Şekil 4.23. Akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi,
Numune: K2/SO, $\phi = 5-25$ (%), V/V)

4.12.2. Elektoreometre ile yapılan elektoreolojik ölçümler

Thermo-Haake RS600 elektoreometre ile Na-MMT, O-MMT, PIn, K1, K2 ve K3 numunelerinden SO içinde hazırlanan süspansiyonlar kullanılarak bir seri ER ölçümleri gerçekleştirildi. Na-MMT/SO ve O-MMT/SO süspansiyonlarında $E = 0,9$ kV/mm üzerinde aşırı akım çektiğinden dolayı daha yüksek E değerlerine çıkılamadı ve yüksek ER performans gözlenemedi. Bu nedenle bu numunelerle yapılan çalışmalar tez kapsamında verilmedi.

Hacim kesrinin elektrik alan viskozite üzerine etkisi

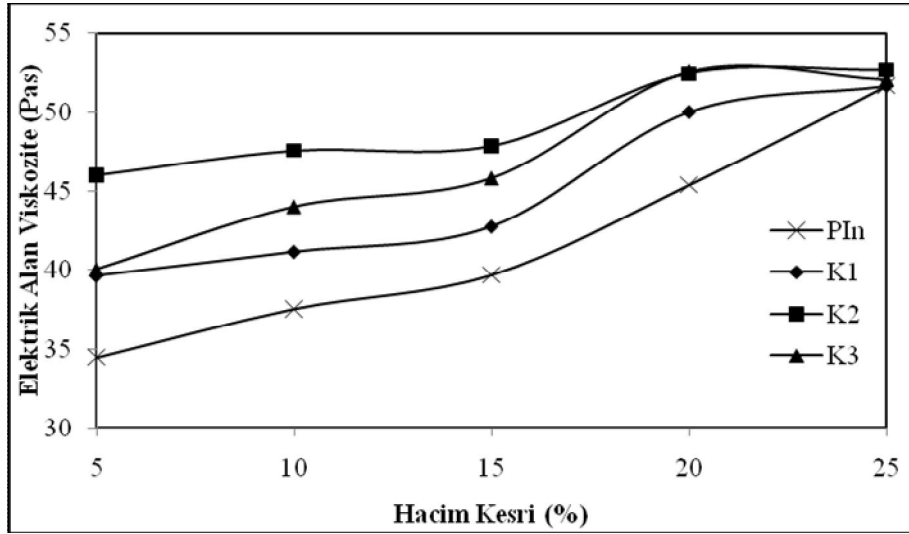
Viskozitenin hacim kesri ile yükselme eğilimi parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Elektrik alan ile polarizasyon kuvvetleri arasındaki bağıntı şu şekilde verilmektedir [114].

$$F_p = \frac{\varepsilon_2 r^6 E^2}{\rho^4} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte; F_p : polarizasyon kuvveti, ε_2 : taneciklerin dielektrik sabiti, r : tanecik yarıçapı, E : elektrik alan kuvveti, ρ : tanecikler arası mesafe olarak tanımlanır.

Bu eşitliğe göre ρ değerinin azalması ile F_p artmakta buna bağlı olarak da η_E değerinde artış görülmektedir. Yapılan çalışmalarda E altında tanecikler arası etkileşimin artması sonucu, tanecik hacim kesri ile lineer [115] veya parabolik [116] olarak sürekli artan bir kayma gerilimi ya da viskozite eğrisi elde edildiği rapor edilmiştir.

Hazırlanan süspansiyonlarda ϕ nin η_E üzerine etkisini araştırmak amacı ile bir seri hacim kesrinde ($\phi = \%5\text{--}\%25$) deneyler yapıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.24’de verildi. Bütün numunelerde artan süspansiyon ϕ ile η_E değerlerinde lineer artış gözlemlendi. Bu durum tanecikler arası polarizasyon kuvvetlerinin artan ϕ ile artmasına atfedilebilir. Benzer davranışlar poli(ε -kaprolacton)/SO sistemi için literatürde rapor edilmiştir [117].



Şekil 4.24. Elektrik alan viskozite üzerine hacim kesrinin etkisi.

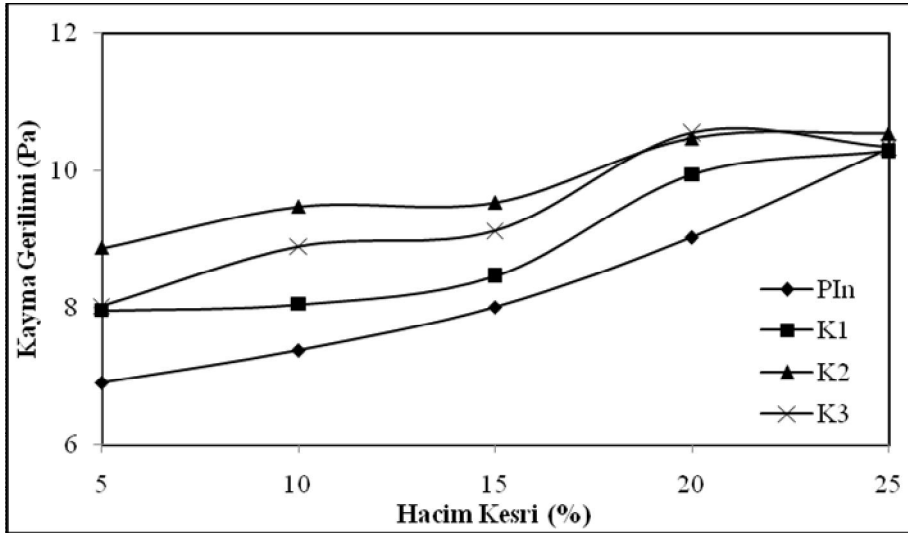
Numune: PIn, K1, K2, K3; $E = 3 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Hacim Kesrinin kayma gerilimi üzerine etkisi

ER akışkanlarda kayma gerilimi (τ), malzemenin akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Süspansiyonun ϕ değeri, τ üzerine etki eden en önemli etkenlerden biridir. Akışkan içindeki tanecik ϕ ne kadar fazla ise, τ da o kadar büyüktür. Bir ER akışkanda istenen en ideal τ değeri, onun uygulama amacına bağlı olarak değişir. Örneğin dinamik titreşim sönmüleyicilerde, akışkanın yanıt verme süresi ve aşındırıcılığının az olması, akışkanın yüksek τ değerine sahip olmasından çok daha fazla önemlidir [118].

Hazırlanan numunelerde süspansiyon ϕ değerinin τ_E üzerine etkisini incelemek amacı ile bir seri hacim kesrinde ($\phi = \% 5$ – $\% 25$) yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.25’de gösterildi. Bütün numunelerde artan süspansiyon ϕ ile τ_E değerlerinde artış gözlemlendi. Çalışılan malzemelerden PIn $\phi = 5$ ’de $\tau = 6,91 \text{ Pa}$ ’lık bir kayma gerilimi gösterirken $\phi = 25$ ’de bu değer $\tau = 10,31 \text{ Pa}$ değerine ulaşmaktadır. Aynı şekilde K2 nonokompoziti içinde $\phi = 5$ ’den $\phi = 25$ ’e artan hacim kesri ile $\Delta\tau = 1,66 \text{ Pa}$ ’lık bir kayma gerilimi artışı gözlemlendi.

Poliindol/polietilen kompozitlerin ER özelliklerinin incelendiği bir çalışmada [119] ϕ ile τ doğru orantılı olarak artarken, poliisopren-*ko*-poli(tert-butil metakrilat) [120] ve inorganik polimer blend tanecikler ile yapılan çalışmalarda ise [121] önce lineer bir artış ve daha sonra derişim artışı ile bir azalma rapor edilmiştir. Choi ve arkadaşları da, selüloz fosfat esterleri ile yapmış oldukları çalışmada [122] kayma gerilimi farkının derişim ile lineer bir artış gösterdiğini, ayrıca kitosan fosfat ile yapmış oldukları çalışmada ise [123], kayma gerilimi farkının artan derişim ile önce bir artış ardından yavaş bir azalma gösterdiğini rapor etmişlerdir.



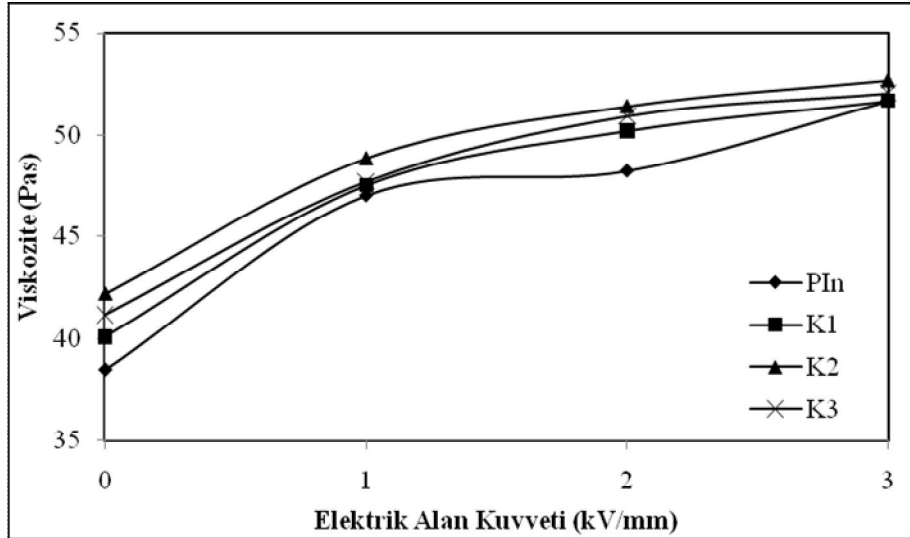
Şekil 4.25. Kayma gerilimi üzerine hacim kesrinin etkisi

Numune: PIn, K1, K2, K3; $E = 3 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Elektrik alan kuvvetinin viskozite üzerine etkisi

Bir ER akışkanda E altında taneciklerin polarlanmaları sonucunda zincir yapısı oluşur. Bununla beraber ER akışkanda, viskoz (hareketli) fazdaki taneciklerin hidrodinamik kuvvetleri, süspansiyonda termal hareketliliği sağlayan Brown hareketleri, kısa süreli oluşan elektrostatik itme kuvvetleri ya da sterik etkileşim, dağıtıcı fazın ya da promoter olarak ilave edilmiş yüzey aktif maddenin adezyon kuvvetleri, van der Waals çekme ve elektrostatik itme kuvvetleri gibi diğer kuvvetler de oluşmaya başlar [55]. ER süspansiyonların yapısı ve ER aktivitelerinin derecesi, bütün bu kuvvetlerin birbiriyle yarışmasına bağlıdır [54].

Şekil 4.26’da viskozite üzerine elektrik alan kuvveti ve kompozit bileşiminin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, her bir süspansiyon için optimum hacim kesrinde ($\phi = \%25$) elde edilmiştir. Bunun sebebi optimum ϕ değerinin altında ve üstünde η_E değerlerinin düşük olmasıdır. Grafikte görüldüğü gibi, E nin artması ile η_E de aynı oranda bir artış meydana gelmektedir. Kompozitlerdeki PIn miktarı azaldıkça η_E nin arttığı tespit edilmiştir. Polianilin/SO süspansiyon sisteminde η_E nin, artan E ile lineer olarak arttığını rapor edilmiştir [70]. CaCO_3/SO sistemi ile yapılan çalışmada, $E = 2 \text{ kV/mm}$, $c = \%20$ ve $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ şartlarında en yüksek η_E değeri 275 Pas olarak belirtilmiştir [124].



Şekil 4.26. Viskozite üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi
Numune: PIn, K1, K2, K3; $\phi = \%25$, $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi

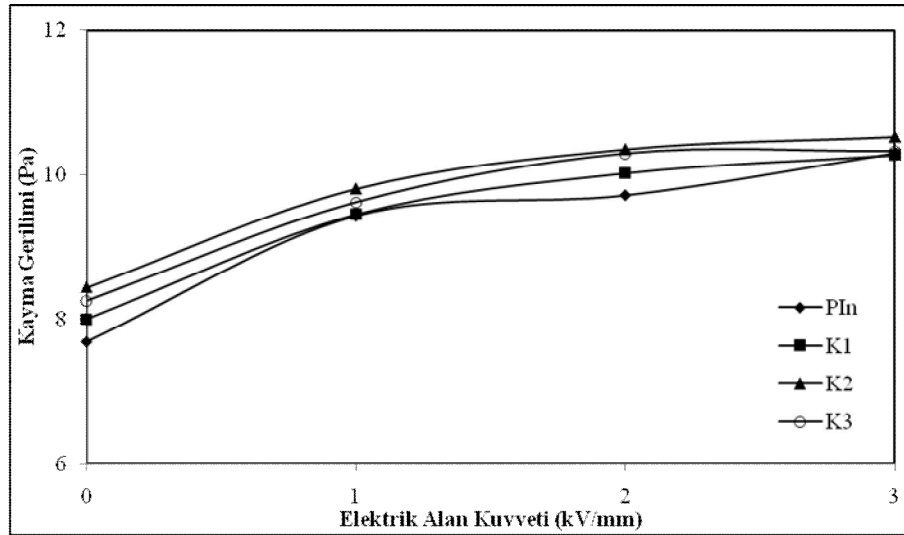
Kayma gerilimi ER olayında kritik parametrelerden bir tanesi olup teorik ve deneysel açılardan oldukça büyük ilgi görmektedir [125].

Şekil 4.27’de τ üzerine E ve kompozit bileşiminin etkisi incelenmiş ve teorik beklentilere uygun olarak (Eş. 4.3) τ ile E^2 arasında lineer bir ilişki olup olmadığı araştırıldı. Görüldüğü üzere uygulanan E arttıkça τ değerlerinin de arttığı tespit edildi

ve tüm süspansiyon sistemlerinde τ ile E arasında lineer bir ilişki tespit edildi. Ayrıca en yüksek τ değeri K2 nanokompozitinde $E = 3$ kV/mm de $\tau = 10,53$ Pa olarak ölçüldü.

$$\tau_E \propto \phi K_f E^2 \beta^2 \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte; ϕ : tanecik hacim kesri, K_f : dağılma ortamı sıvısının dielektrik geçirgenliği, β : dc veya düşük ac'lerde ölçülen bağıl polarlanabilirliği ifade etmektedir [126, 127].



Şekil 4.27. Kayma gerilimi üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi.

Numune: PIn, K1, K2, K3; $\phi = \%25$, $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

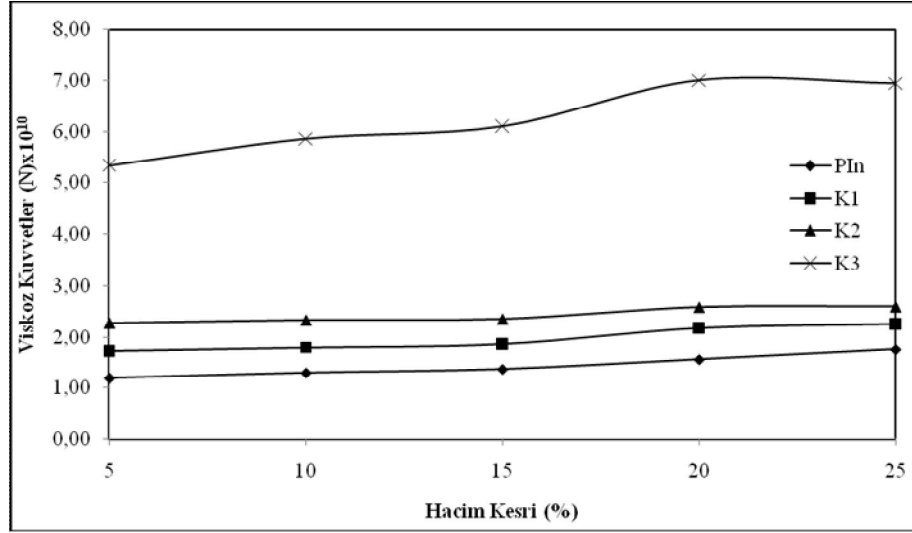
Hacim kesrinin polarizasyon kuvvetleri üzerine etkisi

ER özellikleri araştırılan dört numune için Eş. 4.5 kullanılarak hesaplanan elektrik alan indüklenmiş viskoz kuvvetlerin ($F_{\eta E}$) süspansiyon hacim kesri ile değişimi Şekil 4.28'de verildi.

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

Bu eşitlikte;

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



Şekil 4.28. Viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin etkisi.

Numune: PIn, K1, K2, K3; $E = 3$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 0,2$ s⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$

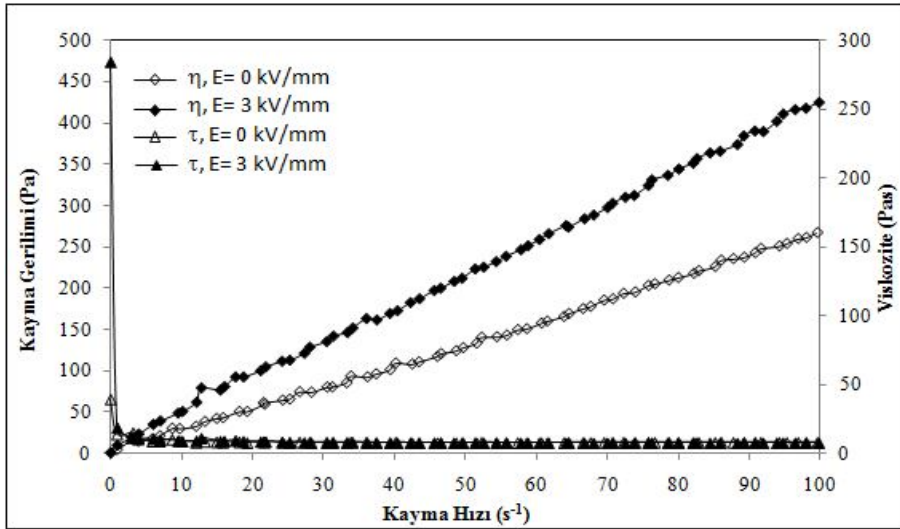
Dört numuneden hazırlanan süspansiyon sistemine $E = 3$ kV/mm uygulandığında tanecikler arasında etkin hale gelen $F_{\eta E}$ nedeniyle tanecikler bir araya istiflenerek reometrenin alt ve üst plakaları arasında E ye dik yönde zincir yapıları oluşturur. Dağılan ve dağıtıcı fazdan oluşan iki bileşenli ER sistemlerinde ER aktiviteden yüzeyler arası polarizasyon sorumludur [5]. Yapılan ölçümlerde $F_{\eta E}$ nin artan ϕ ile sadece K3/SO süspansiyon sistemi için arttığı, PIn, K1 ve K2 için ise deneysel hata sınırları içerisinde bir değişimin olmadığı tespit edildi. Bu davranış elektrik yüklenmiş taneciklerin polarlanabilirliklerindeki artışa atfedilebilir. Çalışılan numunelerde $\phi = \%25$ de maksimum $F_{\eta E}$ değişiminin aşağıdaki sıralamada olduğu belirlenmiştir: $F_{\eta E(K3)} = 6,94 \times 10^{-10}$ N $>$ $F_{\eta E(K2)} = 2,60 \times 10^{-10}$ N $>$ $F_{\eta E(K1)} = 2,26 \times 10^{-10}$ N $>$ $F_{\eta E(PIn)} = 1,76 \times 10^{-10}$ N. Benzer davranışlar, poliindol/polivinilalkol/SO [128] ve politiyofen/polioksimetilen/SO [129] sistemlerin için de rapor edilmiştir.

Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi

PIn, K1, K2 ve K3 numuneleri için $E = 0$ kV/mm ve $E = 3$ kV/mm değerlerinde kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi sırasıyla Şekil 4.29 (a-d)'de verildi.

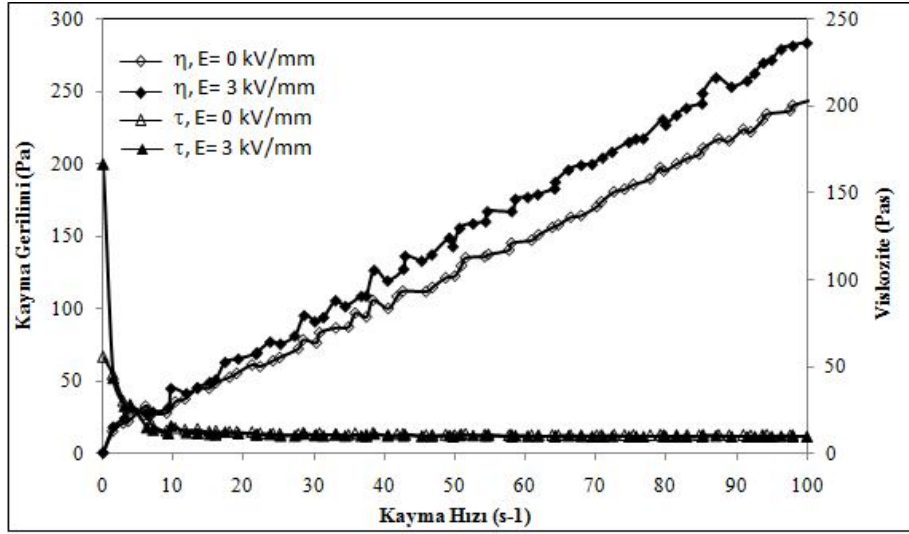
Şekillerden görüldüğü gibi çalışılan dört numunede de artan $\dot{\gamma}$ ile τ değerlerinde Newtonian olmayan akışa uygun artışlar tespit edildi. Bu artışlar E varlığında $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ değerinde aşağıdaki değişimi izlemiştir: $\tau_{K3} = 283,9 \text{ Pa} > \tau_{K2} = 280,5 \text{ Pa} > \tau_{PIn} = 255,2 \text{ Pa} > \tau_{K1} = 236,7 \text{ Pa}$.

Çalışılan dört süspansiyon sistemi için de $\dot{\gamma}$ ile η değişimlerine bakıldığında $\dot{\gamma}$ artışı ile süspansiyonların η değerlerinin üstel olarak azaldığı ve kayma incilmesi türünden Newtonian olmayan viskoelastik davranışlar gösterdiği tespit edildi. Grafikler incelendiğinde belli bir kayma hızı değerine kadar viskozite değerlerinde azalma gözlenmiş daha yüksek $\dot{\gamma}$ değerlerinde ise η değerlerinin $\dot{\gamma}$ 'daki artıştan bağımsız hale geldiği ve süspansiyonu oluşturan yapıların $\dot{\gamma}$ etkisi ile dağıldığı tespit edildi.

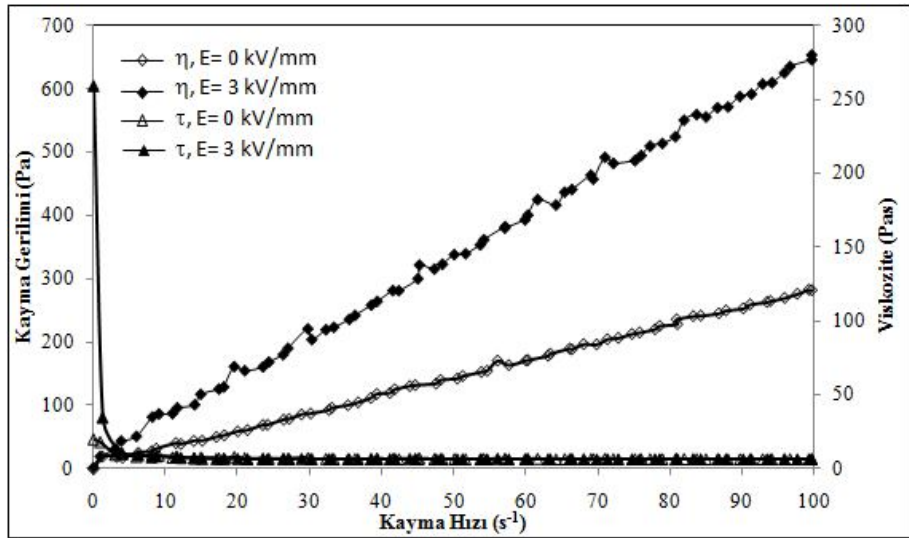


(a)

Şekil 4.29. Viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi
a) PIn, ($\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$)

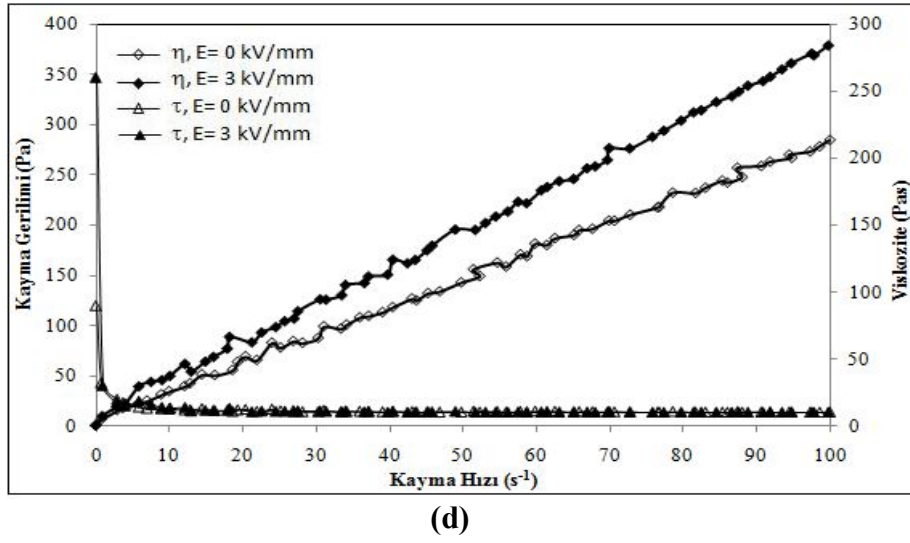


(b)



(c)

Şekil 4.29 (Devam). Viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi
(b) K1, ($\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$), (c) K2, ($\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.29 (Devam). Viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi
(d) K3, ($\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$)

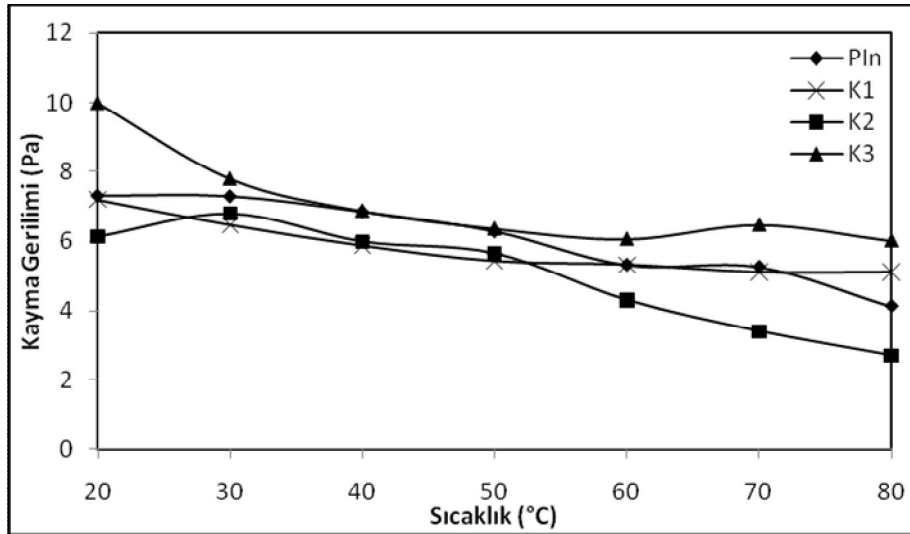
Kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi

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 4.30’da verildi.

Yüksek sıcaklığın süspansiyonun ER aktivitesi üzerine iki tür etkisinin olduğu bilinmektedir. Birincisi, ER süspansiyon için sıcaklık, polarizasyon etkisini kesin olarak değiştirebilir. Bunun yanında tanecik iletkenliği ve dielektrik sabiti de sıcaklıkla değişebilir. Yüksek sıcaklıkta ER süspansiyon içindeki taneciklerin iletkenliğinin azalması ve dielektrik kaybının meydana gelmesi ER aktivitenin azalmasına neden olur. İkincisi ise sıcaklık taneciklerin çarpışma sayısının artmasını sağlar. Ayrıca yüksek sıcaklıkta Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı zayıf hale gelir. Bu durum ER etkinin azalmasına neden olur.

Şekil 4.30’da PIn ve K1-K3 nanokompozitlerin süspansiyonları için $E = 3 \text{ kV/mm}$ ve $\phi = \%25$ şartlarında viskozitelerinin sıcaklık ile değişim grafiği verilmiştir. Süspansiyonların $20\text{-}80^\circ\text{C}$ aralığında, sabit kayma hızında ($\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$) yapılan ölçümlerde sıcaklık artışı ile ER aktivitenin azaldığı gözlemlenir. Sıcaklığın 20°C ’den

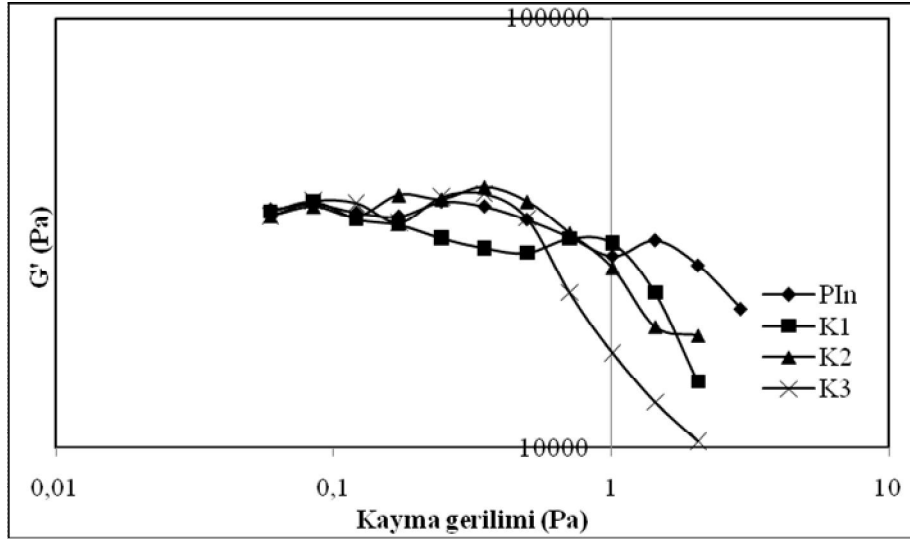
80°C'ye artmasıyla PIn'in ER aktivite kaybı ($\Delta\tau$), 3,2 Pa'dır. PIn/O-MMT nanokompozitlerinde ise ER aktivite kayıpları şu sırayla değişmektedir: $K1_{\Delta\tau} = 2,08$ Pa > $K2_{\Delta\tau} = 3,43$ Pa > $K3_{\Delta\tau} = 3,98$ Pa. PIn/CaCO₃/SO süspansiyonları ile yapılan bir çalışmada, sıcaklık artışı ile kayma geriliminin azaldığı ve % 85 PIn içeren kompozitte 6,6 Pa lık bir kaybın gözlemlendiğini rapor edilmiştir [93].



Şekil 4.30. Kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi
($\phi = \%25$, $E = 3$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 0,2$ s⁻¹)

Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi

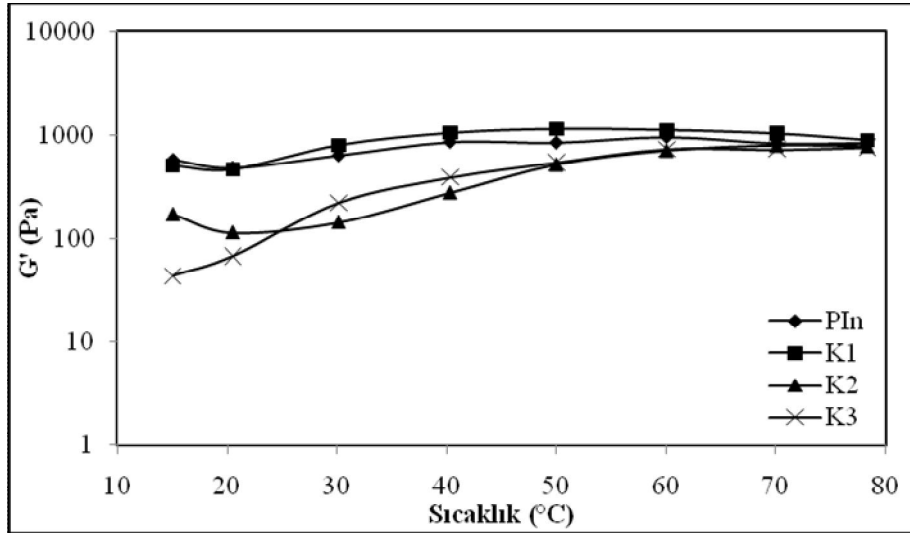
PIn, K1, K2, K3 süspansiyonlarında elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi E altında incelendi (Şekil 4.31). Artan kayma gerilimi ile malzemelerin elastiklik modüllerinde çok az azalmalar tespit edilmesine rağmen numunelerin viskoelastik özelliklerini büyük oranda koruduğu belirlendi. Belirli bir kritik kayma gerilimi değerinden sonra her bir malzemede E etkisi ile oluşmuş olan zincir yapılarının zayıflayarak yıkıma uğradığı belirlendi. Bu ER güç kaybında kompozit yapısındaki PIn miktarı artışıyla orantılı olduğu sonucuna varıldı. Alüminyumborlat/SO süspansiyonları ile yapılan bir çalışmada da artan kayma gerilimi ile malzemenin elastik modülünde azalmaların olduğu rapor edilmiştir [94].



Şekil 4.31. Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi
($\phi = \%25$, $E = 3$ kV/mm, $f = 100$ Hz)

Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi

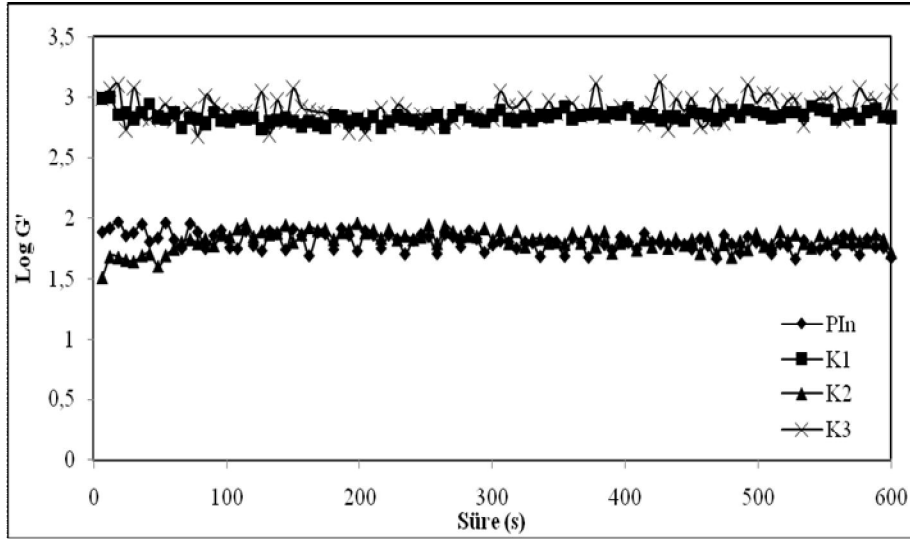
Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla PIn, K1, K2, K3 numuneleri ile 15-80 °C arasında bir seri deney yapıldı (Şekil 4.32). Çalışılan sıcaklık aralığında G' deki artış sırasının $K3 > K2 > K1 = PIn$ şeklinde olduğu belirlendi. Malzemelerin elastiklik modülünde artan sıcaklık ile oluşan artışların kompozit yapısındaki O-MMT artışıyla doğru orantılı olduğu gözlemlendi. Bu durum O-MMT nin malzemelere kazandırdığı elastik ve plastiklik özelliği ile açıklanabilir. PMMA, N, N dimetilaminopropilakrilat ve O-MMT ile hazırlanan bir blend numunesi ile yapılan bir çalışmada artan sıcaklık ile elastiklik modülünde de artışların olduğu rapor edilmiştir [44].



Şekil 4.32. Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi
($\phi = \%25$, $E = 3 \text{ kV/mm}$, $\tau = 1 \text{ Pa}$, $f = 1 \text{ Hz}$)

Elastik modül üzerine zamanın etkisi

Hidrokinamik kuvvetlerin G' üzerine etkisini araştırmak amacıyla PIn, K1, K2, K3 malzemelerinde G' nün zamanla değişimi $E = 3 \text{ kV/mm}$ altında incelendi. Şekil 4.33'de görüldüğü gibi 600 s süresince E altında oluşan yapıda hidrokinamik kuvvetlerin etkisi ile malzemelerde bir güç kaybı oluşmamıştır. Alüminyumborat/SO süspansiyon sistemi ile yapılan bir çalışmada 200 Pa gerilim ve 0,3 Hz frekans uygulanan numunede zamanla elastik modülde artışların olduğunu rapor edilmiştir [94].



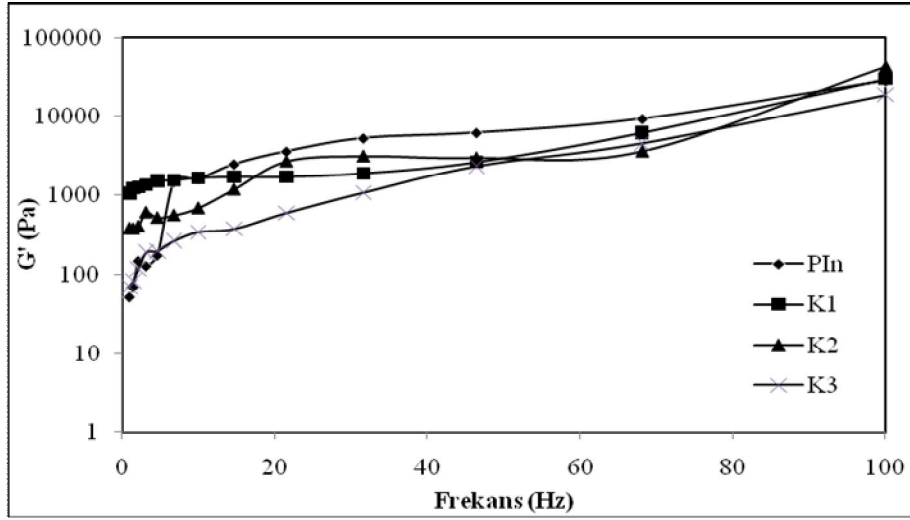
Şekil 4.33. Elastik modül üzerine zamanın etkisi
($\phi = \%25$, $E = 3$ kV/mm, $\tau = 1$ Pa, $f = 1$ Hz)

4.13. Titreşim Sönümlleme Ölçüm Sonuçları

4.13.1. Elektoreometre ile yapılanlar

Elastik modül üzerine frekansın etkisi

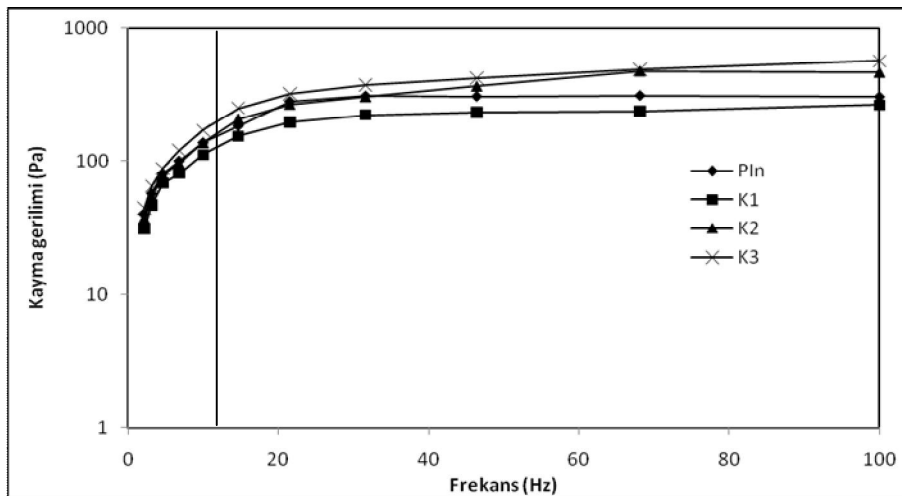
Titreşim sönümllemenin ana parametrelerinden olan visko-elastik özellikleri belirlemek üzere, sabit kayma gerilimi, sıcaklık ve hacim kesrinde PIn, K1, K2, K3 numuneleri üzerine 1-100 Hz arasında frekans uygulandı, elde edilen sonuçlar Şekil 4.34'de gösterildi. Şekilde görüldüğü gibi dört malzemede de artan f ile elastiklik modülü (G') değerlerinde azda olsa artışlar tespit edilmiş, pek çok malzemede yüksek f değerlerinde gözlenen G' kayıplarına [63] rastlanmamıştır. Bu durum malzemelerin viskoelastik karakteristiklerinin tipik bir göstergesi olup, yüksek f değerlerinde malzemelerin titreşim sönümlleme kapasitelerinin olduğunu göstermektedir. Literatürde de yüksek f değerlerinde PANI/Na⁺-MMT/SO [130] ve poliinden/kaolin/SO [131] sistemleri için de G' değerlerinde artışlar rapor edilmiştir.



Şekil 4.34. Elastik modülün üzerine frekansın etkisi
($\phi = \%25$, $E = 3$ kV/mm, $\tau = 1$ Pa, $T = 25$ °C)

Kayma gerilimi üzerine frekansın etkisi

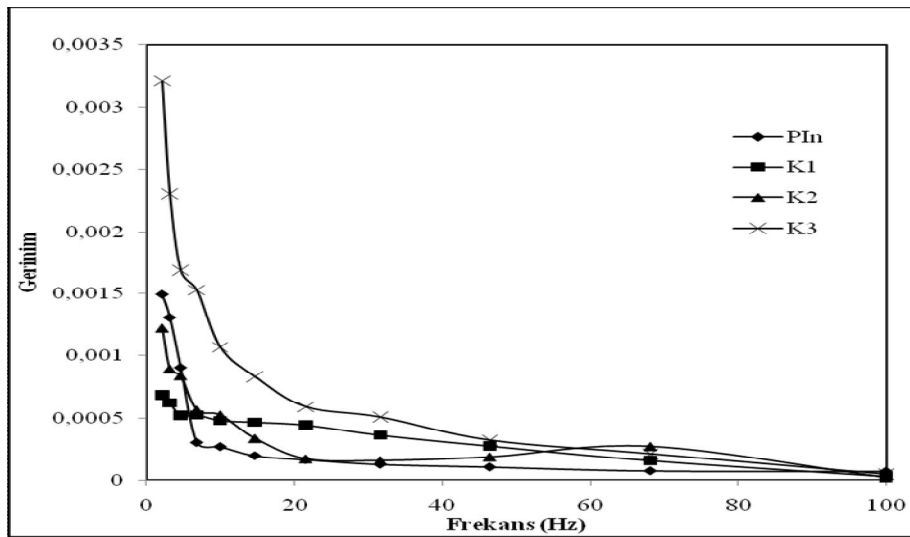
Kayma gerilimi üzerine frekansın etkisini araştırmak amacıyla PIn, K1, K2 ve K3 malzemeleri ile $f = 0$ -100 Hz aralığında deneyler yapıldı, elde edilen sonuçlar Şekil 4.35’de verildi. Çalışılan dört malzemedeki de $f = 30$ Hz’e kadar artan frekans ile kayma geriliminin hızlı değiştiği, daha yüksek frekanslarda ise kayma gerilimi değerlerinin fazla değişim göstermediği tespit edildi.



Şekil 4.35. Kayma gerilimi üzerine frekansın etkisi
($\phi = \%25$, $E = 3$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 0,2$ s⁻¹)

Gerinim üzerine frekansın etkisi

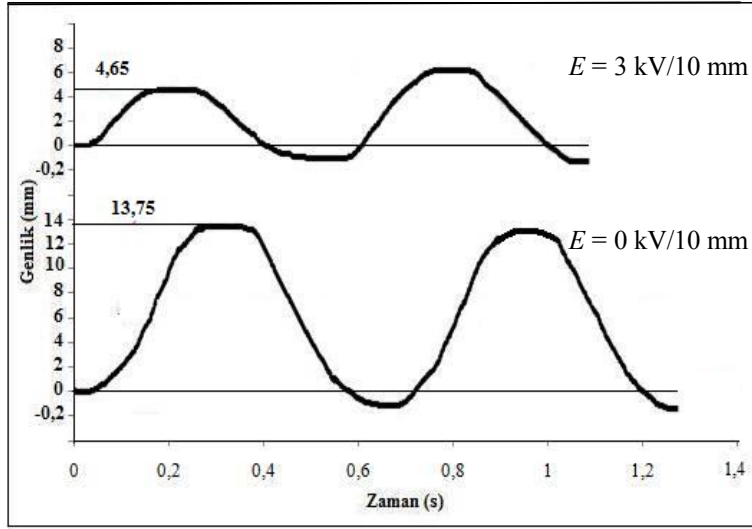
Gerinim üzerine frekansın etkisini araştırmak amacıyla PIn, K1, K2 ve K3 malzemeleri ile $f = 0-100$ Hz aralığında deneyler yapıldı, elde edilen sonuçlar Şekil 4.36’da verildi. Çalışılan dört malzemede de $f = 45$ Hz’e kadar artan frekans ile malzemelerin gerinim değerleri azalırken bu frekanstan sonra malzeme yapılarında yıkımın gerçekleştiği ve gerinimlerin frekanstan bağımsız hale geldiği tespit edildi.



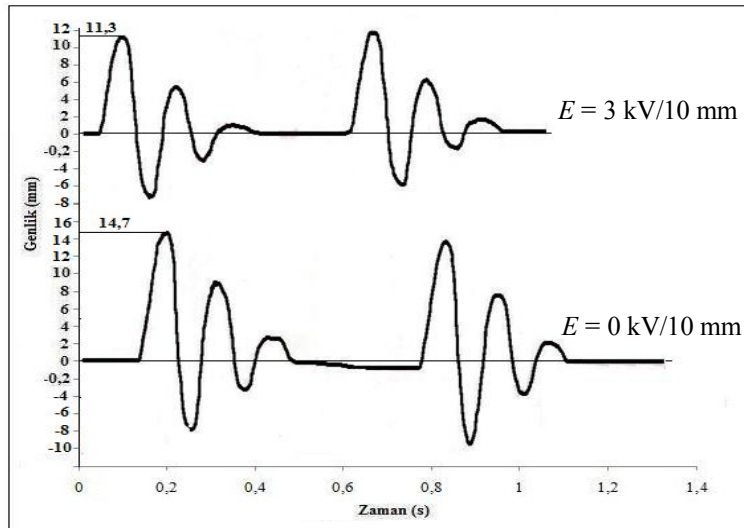
Şekil 4.36. Gerinim üzerine frekansın etkisi, ($\phi = \%25$, $E = 3$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 0,2$ s⁻¹)

4.13.2. Otomobil amortisöründe yapılanlar

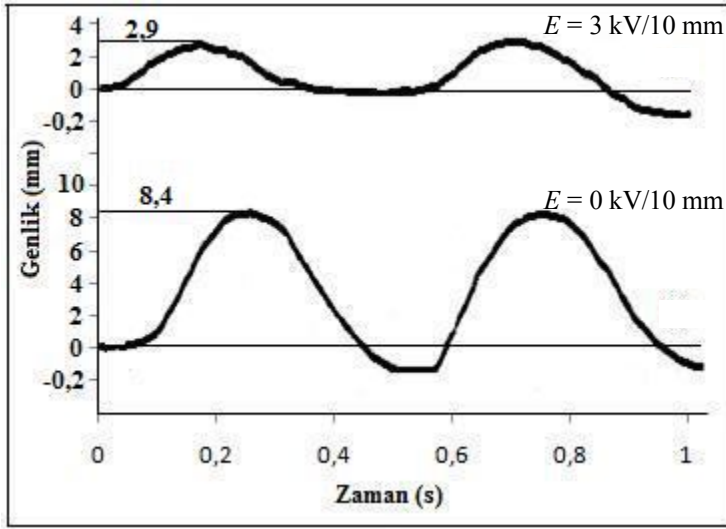
Skoda otomobile ait bir amortisör üzerinde titreşim sönümlleme deneyleri oda sıcaklığında yapıldı. Test cihazına bağlanan amortisör, öncelikle amortisör çalışma rejimine sokulmak üzere cihaz salınımları kâğıt üzerine kaydedilmeden birkaç çevrim boşa çalıştırıldı. Daha sonra test cihazına 15 mm’lik giriş değeri şok şeklinde verilerek aks ve gövde salınımları çizici kalemler tarafından kâğıt üzerine kaydedildi. Elektrotlar arası 10 mm olan modifiye Skoda amortisörüne hacimce $\phi = \%10$ ve $\phi = \%15$ bentonit/SO süspansiyonları ile doldurularak titreşim sönümlleme deneyleri yapıldı, elde edilen gövde ve aks salınım eğrileri sırasıyla Şekil 4.37(a,b) ve Şekil 4.38(a,b)’de verildi.



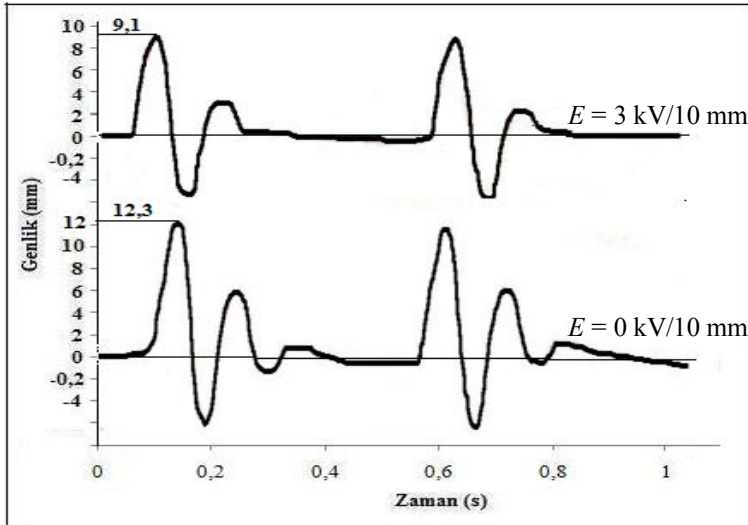
Şekil 4.37. Modifiye Skoda amortisörün salınım eğrileri
a) Gövde, Numune: bentonit, ($\phi = \%10$)



Şekil 4.37. Modifiye Skoda amortisörün salınım eğrileri
b) Aks, Numune: bentonit, ($\phi = \%10$)



Şekil 4.38. Modifiye Skoda amortisörün salınım eğrileri
a) Gövde, Numune: bentonit, $\phi = (\%15)$



Şekil 4.38. Modifiye Skoda amortisörün salınım eğrileri
b) Aks, Numune: bentonit, ($\phi = \%15$)

Deneylerde elde edilen genlik değerlerinden pozitif değerler amortisörün kapanması esnasında, negatif değerler amortisörün açılması esnasında kaydedildi [132]. Hacimce $\phi = \%10$ ve $\phi = \%15$ bentonit/SO süspansiyonları ile doldurulmuş modifiye Skoda amortisörü titreşim sönümlleme deneyleri sonucu elde edilen grafiklerden, amortisörün kapanması esnasında elde edilen gövde titreşimleri genlik değerlerinin, amortisörün açılması esnasında elde edilen gövde titreşimleri genlik değerlerinden

daha fazla olduğu görüldü. Şekil 4.37a'da $\phi = \%10$ hacim kesrinde bentonit/SO süspansiyonu ile doldurulmuş amortisörün gövde salınım eğrileri incelendiğinde $E = 0$ kV/10 mm'de genlik değeri 13,75 mm iken, $E = 2,5$ kV/10 mm'de amortisörde genlik değerinin 4,65 mm ye düştüğü görüldü. Aynı şekilde aks salınım eğrileride incelendiğinde (Şekil 4.37b) $E = 0$ kV/10 mm iken 14,7 mm olan genlik değeri $E = 2,5$ kV/10 mm'de varlığında 11,3'e düşmektedir. Gövde salınımlarının maksimum genlik değerinde E varlığında ortalama %66'lık bir azalış meydana gelirken, aksın maksimum genlik değerindeki azalışın ortalama %23 olduğu belirlendi.

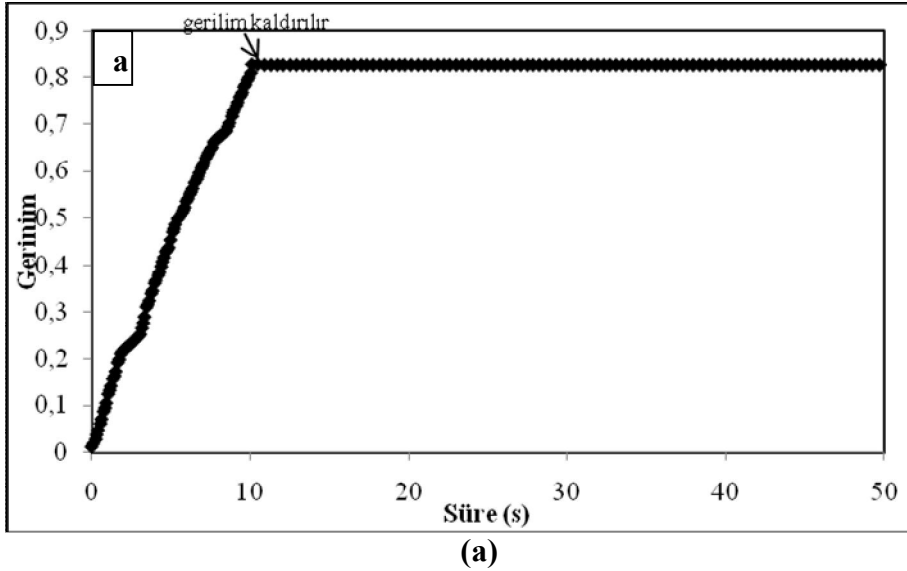
Şekil 4.38(a,b)'de $\phi = \%15$ hacim kesrinde bentonit/SO süspansiyonu ile doldurulmuş amortisörün gövde ve aks salınım eğrileri incelendiğinde; $E = 0$ kV/10 mm'de 8,4 mm ve 12,3 mm olan gövde ve aks için elde edilen genlik değerlerinin $E = 2,5$ kV/10 mm'de 2,9 mm ve 9,1 mm'ye düştüğü görüldü. Gövde salınımlarının maksimum genlik değerinde E varlığında ortalama %65'lik bir azalış meydana gelirken, aksın maksimum genlik değerindeki azalışın ortalama %26 olduğu belirlendi. Amortisörün genlik değerlerindeki bu azalışlar E varlığında amortisör içinde bulunan bentonit/SO süspansiyonun uygulanan E yi algıladığını, akıllı bir malzeme gibi davrandığını ve amortisörün titreşim sönümleme kapasitesini önemli derecede artırdığını göstermektedir. Bu sonuçlar bu tür akıllı süspansiyonların endüstriyel uygulamaları açısından oldukça büyük önem taşımaktadır.

4.14. Sürünme Deneyleri

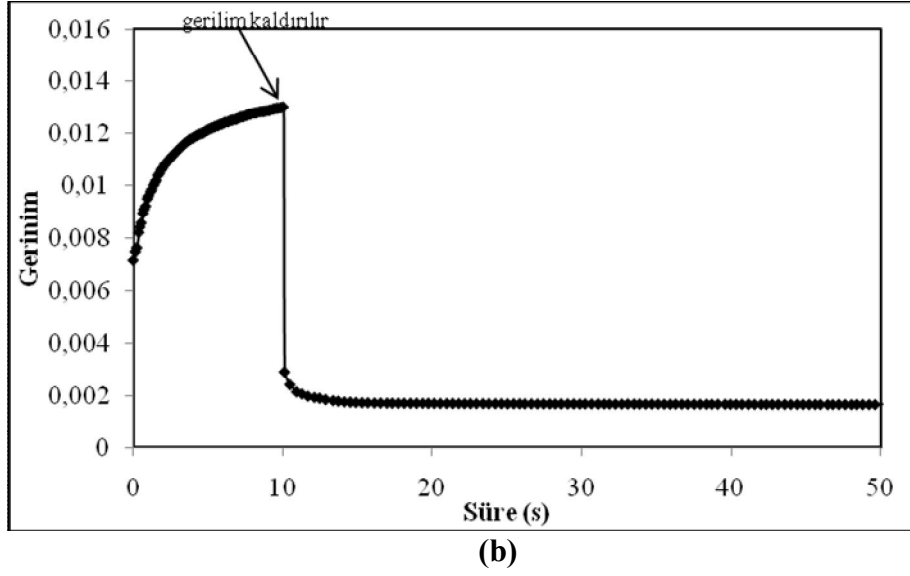
Bir malzemede deformasyon ve geri kazanım özellikleri üzerine bilgi elde etmede sürünme testleri kritik yöntemlerden birisidir. Sürünme deneylerinde, izotermal şartlar altında malzemeye anlık sabit gerilim uygulanır ve gerinimdeki artış uygulanan süre boyunca ölçülür. Gerilim kaldırıldığında zamana bağlı bazı deformasyonlar geri kazanılabilir [133]. Polimerik malzemenin sürünme testlerine göstereceği tepki (zincirlerin yeniden düzenlenme hareketleri) malzemenin moleküler yapısına, gerilimin büyüklüğüne, uygulanma süresine, sıcaklığa ve yapının 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 [134].

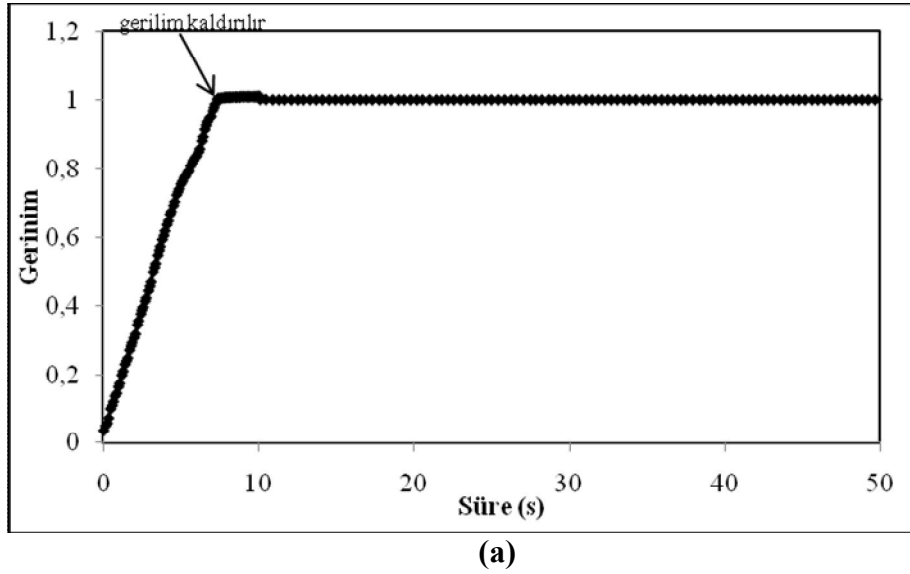
Viskoelastik akış ve akış özelliklerini incelemek amacı ile yapılan sürünme deneylerinde, çalışılan dört süspansiyona $E = 0$ kV/mm ve $E = 2$ kV/mm iken ilk 10 s süre ile $\tau = 5$ Pa sabit bir gerilim uygulandı, sonra bu gerilim kaldırıldı ($\tau = 0$) ve malzemelerde meydana gelen zamana bağlı deformasyonlar izlendi. PIn/SO, K2/SO, K1/SO ve K3/SO süspansiyon sistemleri için elde edilen sonuçlar sırası ile Şekil 4.39(a,b), Şekil 4.40(a,b), EK-6(a,b) ve EK-7(a,b)'de verildi.



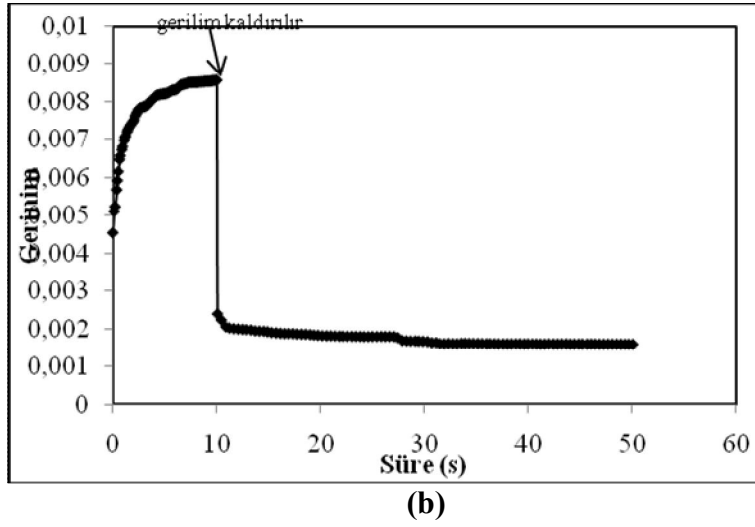
Şekil 4.39. Gerilimin zaman ile değişimi, Numune: PIn,
 $\tau = 5$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $\phi = \%25$, , $T = 25^{\circ}\text{C}$
 (a) $E = 0$ kV/mm



Şekil 4.39 (Devam). Gerinimin zaman ile değişimi, Numune: PIn,
 $\tau = 5 \text{ Pa}$ (ilk 10 s), $\tau = 0 \text{ Pa}$ (10. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$
 (b) $E = 2 \text{ kV/mm}$,



Şekil 4.40. Gerinimin zaman ile değişimi, Numune: K2
 $\tau = 5 \text{ Pa}$ (ilk 10 s), $\tau = 0 \text{ Pa}$ (10. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$,
 (a) $E = 0 \text{ kV/mm}$,



Şekil 4.40 (Devam). Gerinimin zaman ile değişimi, Numune: K2
 $\tau = 5$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$
 (b) $E = 2$ kV/mm

Çalışılan dört numune için sürünme-geri kazanım eğrileri incelendiğinde, $\tau = 5$ Pa gerilim ve $E = 0$ kV/mm altında tüm numunelerde saf viskoz deformasyon gözlemlendi. Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) $t = 10$ s sonunda kompozit malzemede viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilemedi. Bu durum bağ gerilmeleri için kullanılan enerjinin depolanmadığını ve tamamen dağıldığını göstermektedir [135].

$E = 2$ kV/mm altında yapılan testlerde 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 visko elastik geri kazanımlar tesbit edilmiştir. Sonuç olarak sürünme fazında oluşan γ_s geri kazanım fazında kazanılan γ_e gerinime eşit olmadığı için malzemelerin E altında lineer olmayan visko elastik 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 sınıflandırılabilirliğini göstermektedir.

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

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

Bu eşitlikte; γ_i : uygulanan gerilimin kaldırılmasından önceki toplam gerinim, γ_f : gerinim kaldırıldıktan sonraki belirlenen son gerinimi ifade etmektedir [136].

Çizelge 4.11. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu
% geri kazanılan gerinim sonuçları

%Geri kazanılan gerinim Malzeme	E = 0 kV/mm	E = 2 kV/mm
PIn/SO	0	87,3
K1/SO	0	85,7
K2/SO	1,0	81,3
K3/SO	0	2,4

Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi E = 2 kV/mm de tüm numunelerde visko-elastik geri kazanımlar tespit edildi. % geri kazanılan gerinim değerleri sırasıyla PIn/SO>K1/SO>K2/SO>K3/SO çıkmıştır. Beklenildiği gibi en yüksek % geri kazanılan gerinim değeri PIn için gözlemlendi, kompozitlerdeki % PIn miktarı azaldıkça da azaldı.

Çalışılan bütün süspansiyon sistemleri için sürünme deneyleri sonuçları ortak değerlendirildiğinde: E = 2 kV/mm ve $\tau = 5$ Pa gerilim altında, gerinim değerlerinde E = 0’daki duruma göre düşüşler tespit edilmiştir. Bu durum ise çalışılan numunelerin uygulanan E nedeniyle kendilerinin maruz kaldığı deformasyonu hafızalarında tuttuğunu ve malzemelerin bu açıdan da akıllı malzeme olarak davrandığını ve endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Poliinden, FeCl_3 yükseltgen tuzu kullanılarak ($n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}} = 1:1$) kimyasal polimerleşme yöntemi ile başarıyla sentezlendi.
2. Ham bentonit dekantasyon ve çöktürme işlemleri ile zenginleştirilerek Na-MMT içeriği başarıyla artırıldı ve KDK' sı metilen mavisi testi ile 76 meq/100 g Na-MMT olarak belirlendi.
3. Tek boyutta nano olan Na-MMT kilini organofilik yapmak için katyonik yüzey aktif madde olan CTMAB kuaterner amonyum tuzu ile iyon değişim reaksiyonu yoluyla organokil hazırlandı.
4. K1 [PIn(%94,5)/O-MMT(%5,5)], K2 [PIn(%92,8)/O-MMT(%7,2)] ve K3 [PIn(%87,9)/O-MMT(%12,1)] PIN/O-MMT nanokompozitleri FeCl_3 yükseltgen tuzu ($n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}} = 1:1$) kullanılarak yerinde polimerleşme yöntemi ile başarıyla sentezlendi.
5. PIn, Na-MMT, O-MMT ve PIN/O-MMT nanokompozitlerin yapıları spektral, ısısal ve mikroskopik yöntemler ile karakterize edildi, manyetik, iletkenlik ve dielektrik gibi fiziksel özellikleri belirlendi.
6. O-MMT'nin FTIR spektrumunda Na-MMT'de karakteristik olarak gözlenen bandlar dışında yüzey aktif maddeden kaynaklanan bandlar da gözlemlendi. $-\text{OH}$ ve $\text{H}-\text{OH}$ gerilme bandlarının şiddetindeki azalmalar O-MMT'nin hidrofobik özellik kazandığını ve modifikasyonun gerçekleştiğini ortaya çıkardı.
7. PIn'in FTIR analizi sonucunda polimerleşmesinin 1,2 mekanizması üzerinden yürüyebileceği sonucuna ulaşıldı.
8. PIn/O-MMT nanokompozitlerin FTIR spektrumlarında hem PIn hem de Na-MMT'nin karakteristik bandları gözlemlendi.

9. PIn'in DSC eğrisinde 200°C'de endotermik geçişin polimerin camsı geçiş sıcaklığına karşılık geldiği belirlendi.

10. TGA analizine göre PIn, K1, K2 ve K3 nanokompozitleri tek aşamalı kütle kaybı gösterirken Na-MMT iki, O-MMT ise üç aşamalı kütle kaybı gösterdi. PIn/O-MMT nanokompozitlerin PIn'den termal olarak daha kararlı ve yeterli ısıl kararlılığa sahip olduğu sonucuna varıldı.

11. Na-MMT'nin XRD analizine göre kilde Na-MMT dışında feldspar ve opal-CT gibi kil dışı minerallerin bulunduğu açığa çıkarıldı. Na-MMT'de 1,1 nm olarak saptanan tabakalar arası uzaklık O-MMT'de 1,8 nm olarak tespit edildi. Ayrıca gözlenen piklerin yayvan olması yüzey aktif maddenin tabakalar arasına farklı yönelmelerle yerleştirdiğini gösterdi.

12. PIn/O-MMT nanokompozitlerin XRD analizi sonuçlarına göre O-MMT'de gözlenen pikin kaybolması ve $2\theta = 5-7^\circ$ arasında gözlenen çok yayvan band nanokompozitin ayrılmış/dağılmış yapıda olduğunu gösterdi.

13. K1, K2 ve K3 nanokompozitleri deneysel olarak sırasıyla [PIn(%95)/O-MMT(%5)], [PIn(%90)/O-MMT(%10)] ve [PIn(%85)/O-MMT(%15)] içermesi hedeflenmişti, ancak element analizi sonuçlarından K1, K2 ve K3 nanokompozitlerin sırasıyla [PIn(%94,5)/O-MMT(%5,5)], [PIn(%92,8)/O-MMT(%7,2)] ve [PIn(%87,9)/O-MMT(%12,1)] içerdiği belirlendi.

14. Yüzey morfolojilerinin incelendiği SEM analizinde PIn'in farklı boyutlarda, sık istiflenmiş, tanecikli yapıda olduğu belirlendi. O-MMT'nin farklı büyüklüklerde çoklu tabakalı yapıda ve küresel boyutta taneciklerden oluştuğu, bu taneciklerin yüzeyinde süngerimsi yapıda yüzey aktif maddenin biriktiği tespit edildi. PIn/O-MMT nanokompozitlerinde O-MMT tanecikleri çevresinde PIn taneciklerinin toplandığı, tanecikli ve gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Bu durum PIn ve O-MMT'nin birbiri içinde uyumlu bir şekilde dağıldıklarını göstermektedir.

15. PIn ve PIn/O-MMT nanokompozitlerinin manyetik duyarlılık ölçümleri sonuçlarının pozitif olduğu görüldü. Bu durumda yapıda paramagnetizmanın bulunduğu ve iletkenlik mekanizmalarının polaronik yapıda olduğu belirlendi.

16. Dört nokta yöntemi ile PIn'in iletkenliği $9,27 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçüldü. PIn/O-MMT nanokompozitlerinde ise yapıya giren O-MMT miktarı arttıkça iletkenliğin düştüğü tespit edildi. En düşük iletkenlik K3 nanokompozitinde $3,66 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ olarak belirlendi.

17. Yapılan dielektrik sabiti ölçümlerinden elde edilen ϵ değerlerinin ER tanecikleri için literatürde verilen aralığa uygun olduğu görüldü.

18. DLS ile nanokompozitlerin ortalama tanecik büyüklüğü artan O-MMT miktarı ile orantılı olarak arttığı, K1 ve K3 numuneleri için polidispers bir dağılım gösterdiği, K2 numunesi için daha dar bir aralıkta monodispers bir dağılım gösterdiği belirlendi.

19. Koloidal kararlılığa dağılan fazın ve hacim kesrinin etkisini incelemek üzere hazırlanan süspansiyonlarda $\phi = \%25$ hacim kesrindeki K2/SO süspansiyonunun 20 günün sonunda $\%95,2$ ÇKO ile en yüksek kararlılıkta olduğu, artan ϕ ile kararlılığın arttığı tespit edildi. Bu durumun ER çalışmalar ve endüstriyel uygulamalar açısından uygun olduğu sonucuna varıldı.

20. Zeta potansiyeli ölçümlerinden PIn, K1, K2 ve K3 numunelerin endüstriyel uygulamalar için koloidal kararlılığı sağlayacak kadar ($+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$) ζ değerine sahip olduğu; diğer taraftan bazik ortamlarda daha kararlı koloidal dispersiyonlar oluşturdıkları sonucuna varıldı.

21. Tek ve çift değerlikli katyonlar yüzey yükünü pek değiştirmezken üç değerlikli Al^{3+} iyonu K2 taneciklerinin yükünü değiştirerek ζ değerini pozitif çevirdiği, ayrıca koloidal dispersiyon ortamındaki iyon derişimi artırıldığında ζ değerlerinin pozitif değerlere doğru kaydığı tespit edildi. Katyonik ve anyonik yüzey aktif maddeler sırasıyla ζ değerini pozitif ve negatif değerlere kaydırırken non-iyonik yüzey aktif

maddenin pek etkisi gözlenmedi. Ayrıca artan sıcaklıkla beraber ζ değerinde az da olsa artış belirlendi.

22. Paralel levha elektrotlar arasında yapılan akış ölçümlerinden belirli bir eşik enerjisi değerinden sonra numunelerin E'yi algıladığı tespit edildi. Nanokompozitlerde yapıya giren O-MMT oranı arttıkça E'yi algılama süresi düştü. Bu durum sentezlenen nonokompozitlerin potansiyel endüstriyel uygulamalarda kullanımı için olumlu bir sonuçtur.

23. Çalışılan bütün numunelerde hacim kesri artışı ile viskozite ve kayma gerilimi değerinde lineer artışlar gözlemlendi.

24. Yapılan ölçümlerde $F_{\eta E}$ nin artan ϕ ile sadece K3/SO süspansiyon sistemi için arttığı, PIn, K1 ve K2 için ise deneysel hata sınırları içerisinde bir değişimin olmadığı tespit edildi.

25. Çalışılan dört süspansiyon sistemi için de $\dot{\gamma}$ ile η değişimlerine bakıldığında $\dot{\gamma}$ artışı ile süspansiyonların η değerlerinin üstel olarak azaldığı ve kayma incilmesi türünden Newtonian olmayan viskoelastik davranışlar gösterdiği $\dot{\gamma}$ ile τ değerlerinde Newtonian olmayan akışa uygun artışlar tespit edildi.

26. PIn ve PIn/O-MMT nanokompozitlerinde sıcaklık artışı ile ER aktivitenin azaldığı gözlemlendi.

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

28. Çalışılan dört numune için sürünme-geri kazanım eğrileri incelendiğinde, $\tau = 5$ Pa gerilim ve $E = 0$ kV/mm altında tüm numunelerde saf viskoz deformasyon

gözlendi. Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) $t = 10$ s sonunda kompozit malzemede viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilemedi. $E = 2$ kV/mm altında yapılan testlerde tüm numunelerde önce visko-elastik davranış, gerilim kaldırıldığında ise elastik geri kazanıma karşılık gelen ani bir düşüş ve ardından da tersinmez visko-elastik geri kazanım tespit edildi. Bu durum ise çalışılan numunelerin uygulanan E nedeniyle kendilerinin maruz kaldığı deformasyonu hafızalarında tuttuğunu, malzemelerin bu açıdan da akıllı malzeme olarak davrandığını ve endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceğini gösterdi.

29. Yapılan otomobil amortisörü titreşim sönümleme testlerinden E varlığında gövde salınımından elde edilen genlik değerlerinde ortalama %66'lık bir azalma gözlemlendi. Bu azalış E varlığında amortisör içinde bulunan süspansiyonun uygulanan E yi algıladığını ve titreşim sönümleme etkinliklerini önemli derecede artırdığını göstermektedir.

30. Sonuç olarak; PIn/O-MMT nanokompozitler başarıyla sentezlendi, çeşitli yöntemlerle karakterize edildi, termal ve koloidal kararlılıklarının yüksek olduğu, uygulanan dış elektrik alan kuvvetini algıladığı ve potansiyel endüstriyel titreşim sönümleme çalışmaları için uygun olabileceği anlaşıldı.

KAYNAKLAR

1. Sarı, B., “Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, bazı kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3 (1998).
2. Hwu, J.M., Jiang, G.J, Gao, Z.M., Xie, W., Pan, W.P., “The Characterization of Organic Modified Clay and Clay-Filled PMMA Nanocomposite”, **Journal of Applied Polymer Science**, 83: 1702-1710 (2002).
3. Zhu, J., Start, P., Mauritz, K.A., Wilkie, C.A.,” Silicon-methoxide-modified clays and their polystyrene nanocomposites”, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 4: 1498-1503 (2002).
4. Fischer, H., “Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications”, **Materials Science and Engineering C**, 23: 763-772 (2003).
5. Meneghetti, P., Qutubuddin, S., “Synthesis of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposite”, **Chem. Eng. Comm.**, 188: 81-89 (2001).
6. Hao, T., “Electrorheological Suspensions”, **Advances in Colloid and Interface Science**, 97: 1-35 (2002).
7. Fati, Y., “Furan ve tiyofenden elektrokimyasal yöntemle polimer sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3-10 (2000).
8. 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).
9. Seanor, D.A., “Electrical properties of polymers”, **Academic Press Inc.**, New York, 3 (1982).
10. İnternet : Nobelprize.org “The Nobel Prize in Chemistry 2000”, http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chem1c-farg.jpg (2000).
11. Yeh, J.M., Chin, C.P., Chang, S., “Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials”, **Journal of Applied Polymer Science**, 88: 3264-3272 (2003).
12. Cheshchevoi, V.N., Diner, V.A., Polushkin, V.A., “Electron spectroscopic study of cationic polymerization of indene”, **Polymer Science**, 30(7): 1494-1500 (1988).

13. Shim, J.S., Kennedy, J.P., "Novel thermoplastic elastomers. III. synthesis, characterization, and properties of star-block copolymers", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38: 279-290 (2000).
14. 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).
15. Prosser, H.J., Young, R.N., "Cationic polymerization of indene and acenaphthylene", *Eur. Polym. J.*, 11: 403 (1975).
16. Akbulut, U., Eren, S., Toppare, L.K., "Electroinitiated cationic polymerization of indene", *J. Macromol. Sci-Chem.*, 21 (23): 335-342 (1984).
17. Hung, N.A., Cheramame, H., Sigwalt, P., "Polymerisation cationique de l'indene amorcée par le tetrachlorure de titane-II Influence de la temperature sur la vitesse de polymerisation", *Eur. Polym. J.*, 9 (5): 385-397, (1973).
18. Eckard, A.D., Ledwith, A., Sherrington, D.C., "Cationic polymerization of indene", *Donan Laboratories*, University of Liverpool, 444-451 (1971).
19. 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).
20. Kikuchi, Y., Fukunda, H., "Electrochemical polymerization of indene", *J. Polym. Sci., Part A.*, 11 (10): 2709 (1973).
21. Kulich, D.M., Kelly, P.D., Pace, J.E., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", *John Wiley and Sons*, New York, 1: 338 (1985).
22. Bozkurt, A., Erçelebi, E., Toppare, L., "Electronic properties of polypyrrole/polyindene composite/metal junctions", *Synthetic Metals*, 87: 219-223 (1996).
23. Bozkurt, A., Akbulut, U., Toppare, L., "Conducting polymer composites polyprole/polyindene", *Synthetic Metals*, 82: 41-46 (1996).
24. Ray, S.S., "Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites", *J. Ind.Eng. Chem.*, 12 (6): 811-842 (2006).
25. Brindley, G.W., Brown, G., "Crystal structure of clay minerals and their x-ray identification", *Doktora Tezi, Mineralogical Soc.*, London, 35 (1980).

26. Alemdar, A., "Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastiklik ve koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik tuzların etkisi", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 21 (2001).
27. Adams, J.M., Evans, S., "Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry", *Clays and Clay Minerals*, 27 (2): 137-139 (1979).
28. Perker, J.C., Zelazny, J.W., Amos, D.F., "Swelling compounds of compacted Ca-montmorillonite", *Clays and Clay Minerals*, 28: 135-141 (1980).
29. Pennino, U.D., Mazzega, E., Valari, S., Alietti, A., Brigatti, M.F., Poppi, L., "Interlayer water and swelling properties of monoionic montmorillonites", *J. Colloid Interface Sci.*, 84: 301-309 (1981).
30. Luo, J., Daniel, I.M., "Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 63: 1607-1616 (2003).
31. Kornmann, X., "Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites", Doktora Tezi, *Division of Polymer Engineering Lulea University of Technology*, Lulea, 55-60 (2000).
32. Wang, M., Zhao, F., Guo, Z., Dong, S., "Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/organo-montmorillonite clays nanocomposite lithium polymer electrolytes", *Electrochimica Acta*, 49: 3595-3602 (2004).
33. İnternet : Sorptive Minerals Institute "Minerals & Ores" <http://www.sorptive.org/content/page04.shtml> (2005)
34. Zheng, X., " Applications of polymer-layered clay nanocomposites", Doktora Tezi, *Maguette Üniversitesi*, Wisconsin, 1-7 (2005).
35. LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *Applied Clay Science*, 15: 11-29 (1999).
36. Jaynes, W.F., Boyd, S.A., "Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethyl ammonium-exchanged clays", *Soil Science Society of America*, 55: 43-48 (1991).
37. Gitipour, S., Bowers, M.T., Bodocsi, A., "The use of modified bentonite for removal of aromatic organic from contaminated soil", *J. Coll. Interface Sci.*, 196: 191-198 (1997).

38. Pan, J., Yang, G., Han, B., Yan, H., "Studies on intercalations of dodecytrimethylammonium bromide with Na- and Al- montmorillonite", *J. Coll. Interface Sci.*, 194: 276-280 (1997).
39. Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., "Polymer Layered Silicate Nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.*, 279: 1-9 (2000).
40. Li, Y., Zhao, B., Xie, S., Zhang, S., "Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites", *Polymer International*, 52: 892-898 (2003).
41. Cao, Y.M., Sun, J., Yu, D.H., "Preparation and properties of nano-Al₂O₃ particles/polyester/epoxy resin ternary composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 70-77 (2002).
42. Fischer, H., "Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications", *Materials Science and Engineering C*, 23: 763-772 (2003).
43. Ma, J., Zhang, S., Qi, Z., Li, G., Hu, Y., "Crystallization behaviors of polypropylene/montmorillonite nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 1978-1985 (2002).
44. Ray, S.S., Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Progress in Polymer Science*, 28: 1539-1641 (2003).
45. Yoshimoto, S., Ohashi, F., Kameyama, T., "Insertion of polypyrrole chains into montmorillonite galleries by a solvent-free mechanochemical route", *Macromolecular Rapid Communications*, 26: 461-466 (2005).
46. Nguyen, Q.T., Baird, D.G., "Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties", *Advances in Polymer Technology*, 25 (4): 270-285 (2006).
47. Pukánszky, B., "Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future", *European Polymer Journal*, 41: 645-662 (2005).
48. Alexandre, M., Dubois, P., "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Materials Science and Engineering*, 28: 1-63 (2000).
49. Beyer, G., "Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers", *Plastics, Additives and Compounding*, 4 (10): 22-28 (2002).
50. Rodlert, M., Plummer, C., "Hyperbranched Polymer/Montmorillonite Clay Nanocomposites", *Polymer*, 45: 949-960 (2003).

51. Hao, T., "Electrorheological Fluids", *Advanced Materials*, 13 (4): 1847-1857 (2001).
52. Lu, J., Zhao, X., "Electrorheological properties of a polyaniline-montmorillonite clay nanocomposite suspension", *Journal of Materials Chemistry*, 12: 2603-2605 (2002).
53. Winslow, W.M., "Methods and means for transmitting electrical impulses into mechanical force", *US Patent*, 2417850 (1947).
54. Winslow, W.M., "Field Controlled Hydraulic Device", *US. Patent*, 2661596 (1953).
55. Winslow, W.M., "Field response Force Transmitting Compositions", *US Patent*, 3047507 (1962).
56. Winslow, W.M., "Induced Vibration Suspension", *Journal of Applied Physics*, 20: 1137-1140 (1949).
57. Klingenberg, D.J., Swol, F., Zukoski, C.F., "Dynamic simulation of electrorheological suspensions", *J. Chem. Phys.*, 91 (12): 7888-7895 (1989).
58. 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).
59. Makela, K.K., "Characterisation And Performance of Electrorheological Fluids Based On Pine Oils", *J. Intelligent Material Systems and Structures*, 10 (8): 609-614 (1999).
60. Rejon, L., Castaneda, A.I., Manero, O., "Rheological Behaviour of Electrorheological Fluids: Effect of The Dielectric Properties of Liquid Phase", *Colloids And Surfaces*, 182: 93-107 (2001).
61. Stangroom, J.E., "Electric field responsive fluids", *GB Patent*, 2119392 (1983).
62. Gao, Z.W., Zhao, X.P., "Guest-controlling effects on ER behaviors of β -cyclodextrin polymer", *J. Coll. and Interface Sci.*, 289: 56-62 (2005).
63. Yilmaz, H., Değirmenci, M., Unal, H.I., "Electrorheological properties of PMMA-b-PSt copolymer suspensions", *J. Coll. and Interface Sci.*, 293: 489-495 (2006).
64. Block, H., Kelly, J.P., "Electro-rheology" *J. Phys. D: Appl. Phys*, 21 (12): 1661-1677 (1988).

65. Hao, T., Kawai, A., Ikazaki, F., "Mechanism of the Electrorheological Effect: Evidence from the conductive, Dielectric and Surface Characteristics of Water-free Electrorheological fluids", *Langmuir*, 14: 1256-1262 (1998).
66. Gehin, C., Persello, J., Charraut, D., Cabace, B., "Electrorheological properties and microstructure of silica suspensions", *J. Coll. and Interface Sci.*, 273: 658-667 (2004).
67. Sahin, D., Sari, B., Unal, H.I., "An Investigation of Some Parameters on Electrorheological Properties of Polypyrrole Suspensions", *Turk J. Chem.*, 26: 113-124 (2002).
68. Ünal, H.I., Price, C., "Block copolymers of isoprene and tertiary butyl acrylate: synthesis, characterization and micelle formation", *European Polym. J. Chemistry*, 30 (9): 1037-1041 (1994).
69. Xie, H.Q., Tian, D., Guo, J., "One-step preparation of electrorheological suspension containing poly(lithium acrylate) via inverse emulsion polymerization and study of its electrorheological effect", *J. Appl. Polymer Sci.*, 68: 2169-2174 (1998).
70. 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).
71. Block, H., Kelly, J.P., "Electro-rheology" *J. Phys. D: Appl. Phys*, 21 (12): 1661-1677 (1988).
72. Papadopoulos, C.A., "Brakes and clutches using ER fluids", *Mechatronics*, 8: 719-726 (1998).
73. Choi, S.B., Cueong, C.C., Kim, G.W., "Feedback control of tension in a moving tape using an ER brake actuator", *Mechatronics*, 7: 53-66 (1999).
74. 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).
75. Dlodlo, Z.B., Brookfield, D.J., "Compensator-based position control of an electrorheological actuator", *Mechatronics*, 9: 895-917 (1999).
76. Xu, Y.L., Qu, W.L., Ko, J.M., "Seismic responses control of frame structures using magnetorheological/electrorheological dampers", *Earthquake Eng. Struct. Dyn.*, 29 (5): 557-575 (2000).
77. Syed, A.A., Dinesan, M.K., "Review: Polyaniline- a novel Polymeric Material", *Talanta*, 38 (8): 815-837 (1991).

78. German, R.M., "Powder Metallurgy Science", *Material Powder Industries Federation*, Princeton, 28 (1994).
79. Kennedy, J.P., Midha, S., Keszler, B., "Living Carbocationic polymerization. 55. Living Polymerization of Indene", *Macromolecules*, 26: 424-428 (1993).
80. Mano, E.B., Calafate, B.A.L., "Electroinitiated Polymerization of Indene and Acenaphthylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19: 3325-3331 (1981).
81. Hahn, S.F., Hillmyer, M.A., "High Glass Transition Temperature Polyolefins Obtained by the Catalytic Hydrogenation of Polyindene", *Macromolecules*, 36: 7-76 (2003).
82. Tunç, S., Duman, O., "The effect of different molecular weight of poly(ethylene glycol) on the electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite suspensions", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317 (1-3): 93-99 (2008).
83. Bala, P., Samantaray, B.K., Srivastava, S.K., "Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds", *Materials Research Bulletin*, 35: 1717-1724 (2000).
84. Tsunogae, Y., Majorous, I., Kennedy, J.P., "Living Carbocationic Polymerization . L1. Living Carbocationic Copolymerization Indene Random Copolymerization of Indene p- Methylstyrene. 1. Demonstration of The Living and Random Copolymerization of Indene and p- Methylstyrene", *Appl. Chem. A*, 30: 253-267 (1993).
85. Velde, B., "Introduction to Clay Minerals", *Chapman&Hall*, London, 98-100 (1992).
86. Chen, K.H., Yang, S.M., "Synthesis of Epoxy-Montmorillonite Nanocomposite", *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 414-421 (2002).
87. Samakande, A., Hartmann, P.C., Cloete, V., Sanderson, R.D., "Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene-clay nanocomposites", *Polymer*, 48: 1490-1499 (2007).
88. Wang, S., Hu, Y., Song, L., Wang, Z., Chen, Z., Fan, W., "Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, 77: 423-426 (2002).
89. Ke, Y.C., Stroeve, P., "Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites", 1st ed., *Elsevier*, Amsterdam, 11-12, 17, 286 (2005).

90. Gitipour, S., Bowers, M.T., Bodocsi, A., "The use of modified bentonite for removal of aromatic organic from contaminated soil", *J. Coll. Interface Sci.*, 196: 191-198 (1997).
91. Bae, W.J., Kim, K.H., Jo, W.H., Park, Y.H., "Fully exfoliated nanocomposite from polypyrrole graft copolymer/clay", *Polymer*, 46: 10085-10091 (2005).
92. Ballav, N., Sardar, P.S., Ghosh, S., Biswas, M., "Polyaniline and polypyrrole modified conductive nanocomposites of polyfuran and polythiophene with montmorillonite clay", *J. Materials Science*, 41: 2959-2964 (2006).
93. Li, T., Zeng, X., Xu, J., "Preparation and characterization of conductive polypyrrole/organophilic montmorillonite nanocomposite", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46: 751-757 (2007).
94. Sarıkaya, Ş., Yavuz, M., Yılmaz, H., Ünal, H.I., Sarı, B., "Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties Polyindene/Calcium Carbonate Composites", *Polymer Composites*, 30 (5): 583-590 (2009).
95. An, S., Abdiryim, T., Ding, Y., Nurulla, I., "A comparative study of the microemulsion and interfacial polymerization for polyindole", *Materials Letters*, 62: 935-938 (2008).
96. Jial, W., Segal, E., Kornemandel, D., Lamhot, Y., Narkis, M., Siegmman, A., "Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization", *Synthetic Metals*, 128: 115-120 (2002).
97. Ashraf, S.M., Ahmad, S., Riaz, U., "Synthesis and Characterization of Novel Poly(1-Naphthylamine)-Montmorillonite Nanocomposites Intercalated by Emulsion Polymerization", *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 45: 1109-1123 (2006).
98. Yeh, J.M., Chin, C.P., "Structure and Properties of Poly(o-methoxyaniline)-Clay Nanocomposite Materials", *Journal of Applied Polymer Science*, 88: 1072-1080 (2003).
99. Yeh, J.M., Chen, C.L., Chen, Y.C., Ma, C.Y., Lee, K.R., Wei, Y., Li, S., "Enhancement of Corrosion Protection Effect of Poly(o-ethoxyaniline) Via the Formation of Poly(o-ethoxyaniline)-Clay Nanocomposite Materials", *Polymer*, 43: 2729-2736 (2002).
100. Road, A., "Magnetic Susceptibility Balance; Instruction Manual", Christian Scientific Equipment Ltd., *East Gateshead Industrial Estate*, U.K., 6232: 8 (1993).

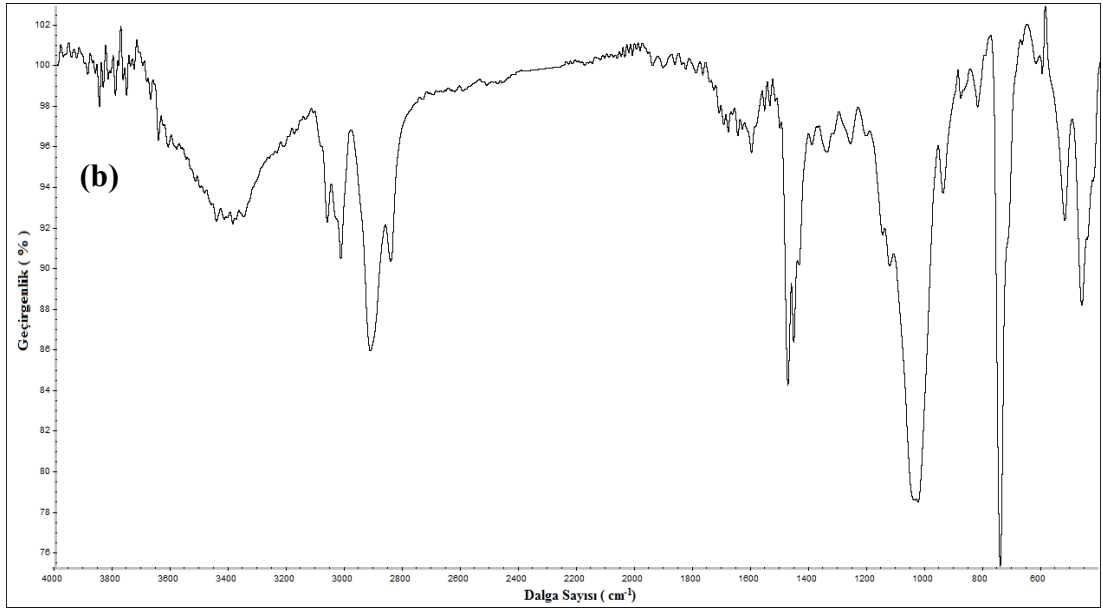
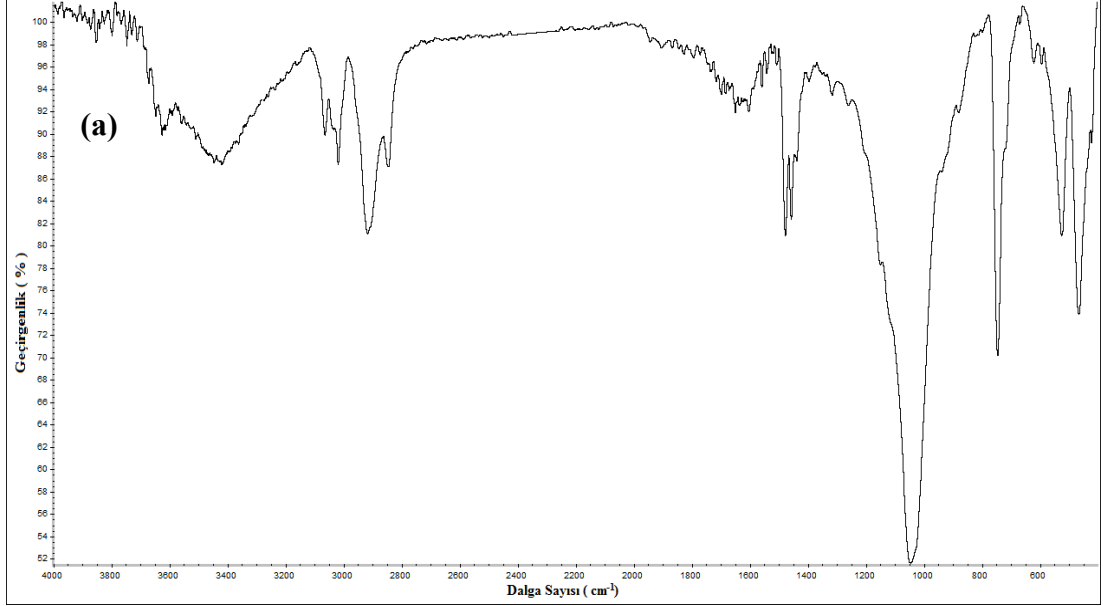
101. Gok, A., Sari, B., Talu, M., "Polymers, Composites, and Characterization of Conducting Polyfuran and Poly(2-bromoaniline)", *Journal of Applied Polymer Science*, 98: 2048-2057 (2005).
102. İyibakanlar, G., Oktay, A., "Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi", *Havacılık ve Uzay Teknolojisi Dergisi*, 3 (1): 11-19 (2007).
103. Lengalova, A., Pavlinec, V., Saha, P., Stejskal, P., Kitano, T., Quadrat, O., "The effect of dielectric properties on the electrorheology of suspensions of silica particles coated with polyaniline", *Physica A*, 321: 411-424 (2003).
104. Zhang, Y.H., Dang, Z.M., Fu, S.Y., Xin, J.H., Deng, J.G., Wu, J., Yang, S., Li, L.F., Yan, Q., "Dielectric and dynamic mechanical properties of polyimide-clay nanocomposite films", *Chemical Physics Letters*, 401: 553-557 (2005).
105. Wang, H.W., Chang, K.C., Yeh, J.M., Liou, S.J., "Synthesis and Dielectric Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposite Materials", *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 1368-1373 (2004).
106. Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H., Kurauchi, T., "Electro-rheological properties of suspension of carbonaceous particles", *Journal of Material Science Letters*, 14: 623-625 (1995).
107. Lu, J., Zhou, X., "A new approach of enhancing the shear stress of electrorheological fluids of montmorillonite nanocomposite by emulsion intercalation of poly-N-methaniline", *Journal of Colloidal Interface Science*, 273: 651-657 (2004).
108. Erol, Ö., Ünal, H.İ., Sari, B., "Synthesis, electrorheology and creep behaviors of in-situ intercalated polyindole/organo-montmorillonite conducting nanocomposite", *Polymer Composites*, in press (2009).
109. Liqin, X., Xiaopeng, Z., "Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity", *Journal of Colloidal Interface Science*, 296: 131-140 (2006).
110. Kleinig, T., Churcman, G.J., Chittleborough, D.J., Saunders, B.R., "Study of polymer-clay composite particles preparation, properties and potential applications", *Plastics, Rubber and Composites*, 32 (5): 224-229 (2003).
111. Yükselen, Y., Kaya, A., "Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions", *Water, Air, and Soil Pollution*, 145: 155-168 (2003).
112. Kirby, B.J., Hasselbrink, E.F., "Zeta potential of microfluidic substrates", *Electrophoresis*, 25: 203-213 (2004).

113. 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).
114. 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).
115. Klingenberg, D.J., Zukoski, C.F., "Studies on the steady-shear behavior of electrorheological suspensions", *Langmuir*, 6: 15-24 (1990).
116. Xu, Y., Liang, R.F., "Electrorheological properties of semiconducting polymer-based suspensions", *Journal of Rheology*, 35 (7): 1355-1373 (1991).
117. Yılmaz, H., Değirmenci, M., Yılmaz, Ü., Unal, H.I., "End-chain and Mid-chain Functional Macrophotoinitiators of Poly(ϵ -caprolactone) and Their Molar Mass Effects on Strong Electrorheological Response", *Polymer Journal*, 39 (1): 24-33 (2007).
118. Yavuz, M., Unal, H.I., "Electrorheological properties of suspensions prepared from poly(li-tert-butyl methacrylate) ionomer", *Turk J. Chem.*, 28: 587-601 (2004).
119. Sari, B., Yavas, N., Makulogullari, M., Erol, O., Unal, H.I., "Synthesis, Electrorheology and Creep Behavior of Polyindole/Polyethylene Composites", *Reactive and Functional Polymers*, 69 (11): 808-815 (2009).
120. Yavuz, M., Unal, H.I., "Synthesis, Characterization, and Partial Hydrolysis of Polyisoprene-co-Poly(tert-butyl methacrylate) and Electrorheological Properties of Its Suspensions", *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 1822-1833 (2004).
121. Yanju, L., Hejun, D., Dianfu, W., "ER Fluid Based on Inorganic Polymer Blend Particles And Its Adaptive Viscoelastic Properties", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 189: 203-210 (2001).
122. Choi, U.S., Ahn, B.G., "Electrorheology of Cellulose Phosphate Ester Suspension As A New Anhydrous ER Fluid", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 168: 71-76 (2000).
123. Choi, U.S., Ko, Y.G., Kim, J.Y., "Electrorheological Performance of Chitosan Phosphate Suspension", *Polymer Journal*, 32: 501-504 (2000).
124. Yılmaz, H., Ünal, H.I., Yavuz, M., "An Investigation of Electrorheological Properties of Calcium Carbonate Suspensions in Silicone Oil", *Colloid Journal*, 67 (2): 268-273 (2005).

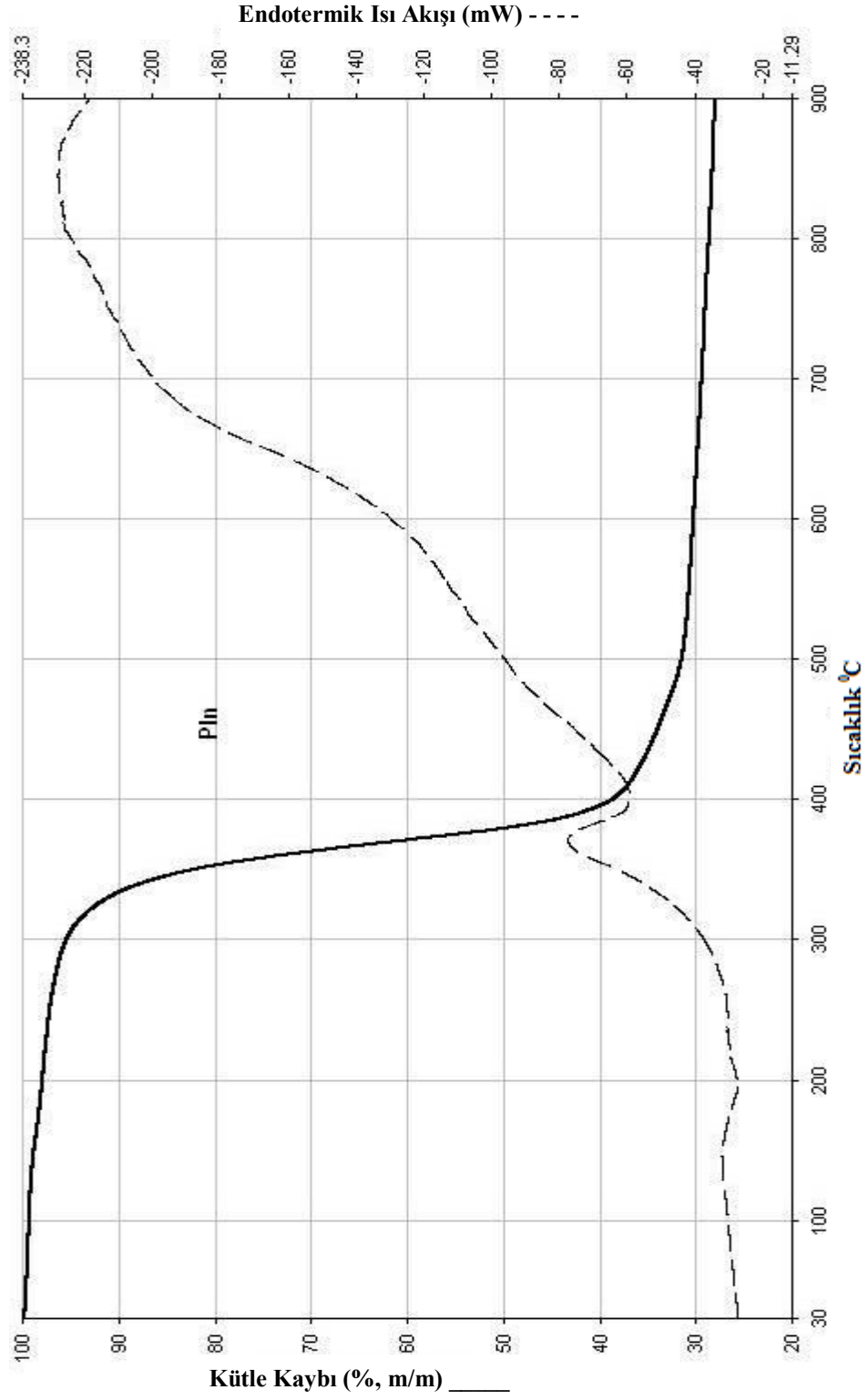
125. Parthasarathy, M., Klingenberg, D.J., "Electrorheology: Mechanisms and models", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 17 (2): 57-103 (1996).
126. Conrad, H., Chen, Y., "Progress in electrorheology", *Plenum Press*, New York, 55 (1970).
127. Davis, L.C., "Finite-element analysis of particle-particle forces in electrorheological fluids", *Applied Physics Letters*, 60: 319-321 (1992).
128. Oz, K., Yavuz, M., Yilmaz, H., Unal, H.I., Sari, B., "Electrorheological properties and creep behavior of polyindole/poly(vinyl acetate) composite suspensions", *J. Mater. Sci.*, 43: 1451-1459 (2008).
129. Eyrik., M., Yavuz, M., Ünal, H.I., Sari, B., "Investigation of Electrorheological Properties and Creep Behavior of Poly(oxymethylene)/Polythiophene Composites", *Polymer Composites*, 30 (9): 1345-1352 (2009).
130. Kim, J.W., Kim, S.G., Choi, H.J., "Synthesis and Electrorheological Characterization of Polyaniline and Na⁺-Montmorillonite Clay Nanocomposite", *International Journal of Modern Physics B*, 15 (6-7): 657-664 (2001).
131. Eristi, C., Yavuz, M., Yilmaz, H., Unal, H.I., Sari, B., "Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties of Polyindene/Kaolinite Composites", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44: 759-767 (2007).
132. Ergin, T., "Otomotiv amortisörlerinin etkinlik ve sönümleme kabiliyetlerinin incelenmesi", Y. Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 56 (2006).
133. Chotpattananont, D., Sirivat, A., Jamieson, A.M., "Creep and Recovery behaviors of a polythiophene-based electrorheological fluid", *Polymer*, 47: 3568-3575 (2006).
134. Genovese, A., Shanks, R.A., "Time-Temperature Creep Behaviour of Poly(propylene) and Polar Ethylene Copolymer Blends", *Macromolecular Materials and Engineering*, 292: 184-196 (2007).
135. Li, W.H., Du, H., Chen, G., Yeo, S.H., "Experimental investigation of creep and recovery behaviors of magnetorheological fluids", *Materials Science and Engineering A*, 333: 368-376 (2002).
136. 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 K2 ve K3 nanokompozitlerin FTIR spektrumu, a) K2, b) K3

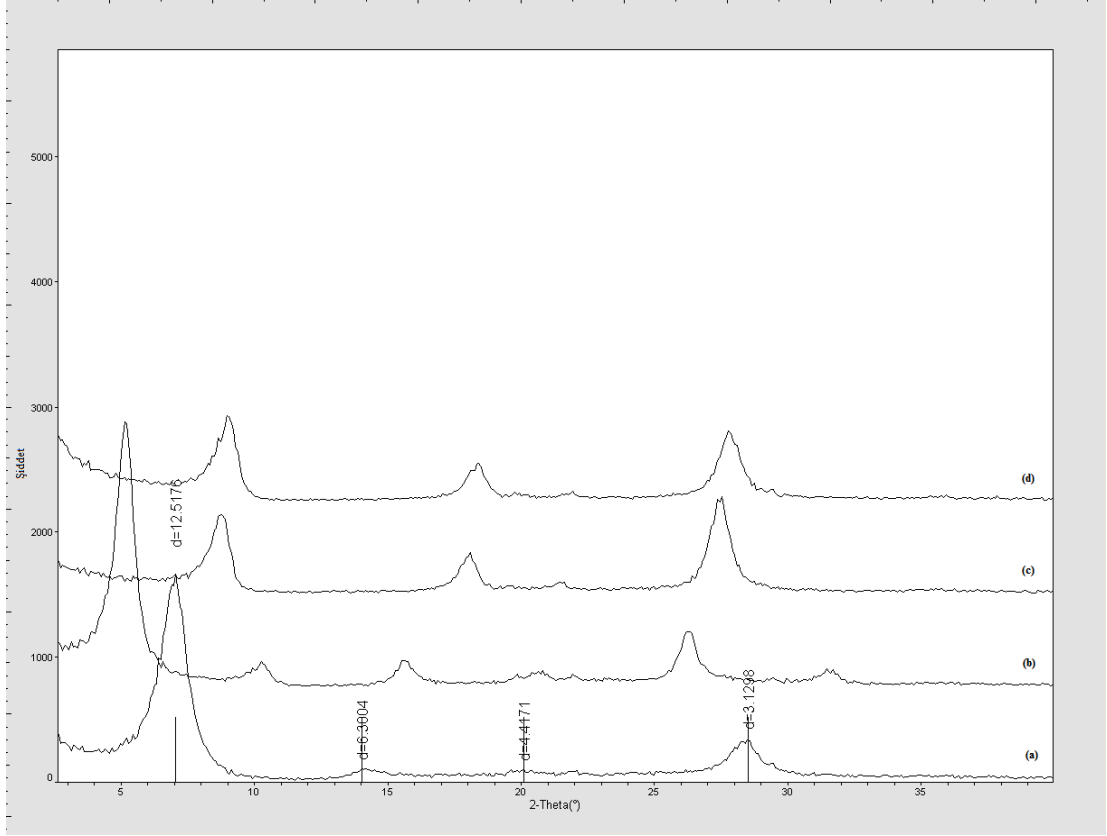


EK-2 PIn'nin DSC eğrisi

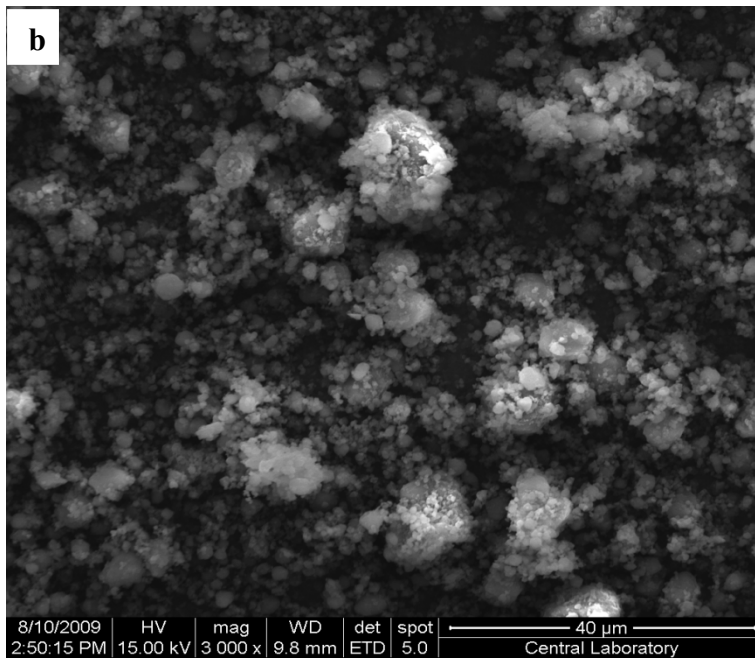
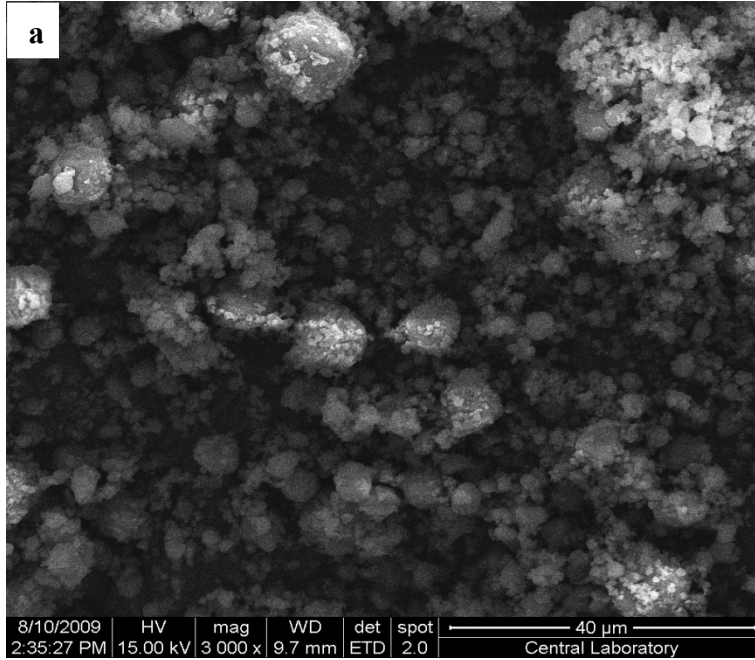


EK-3 Na-MMT'nin XRD detay kil analizi

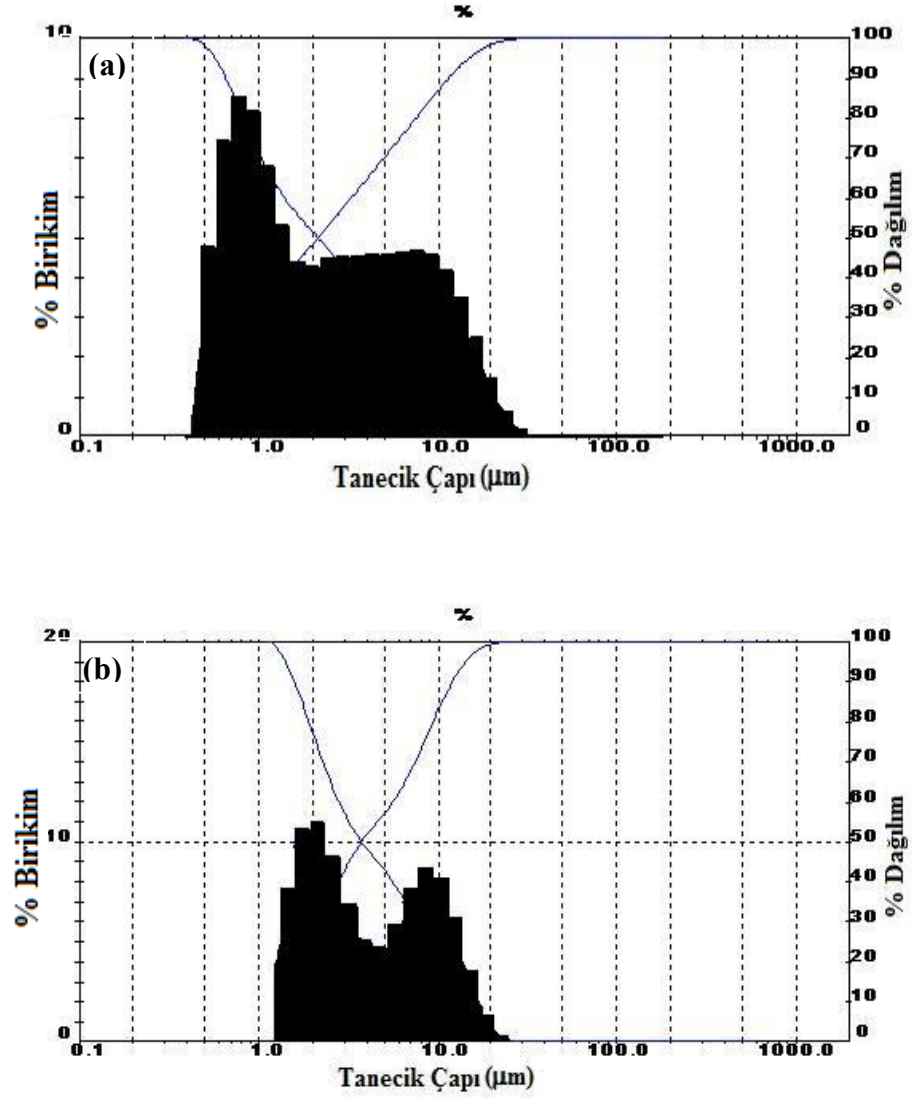
- a) Na-MMT, b) etilen glikolle şişirilmiş Na-MMT, c) 500 °C'a ısıtılmış Na-MMT, d) 300 °C'a ısıtılmış Na-MMT



EK-4 K1 ve K3 nanokompozitlerin SEM görüntüsü (3000X), a) K1, b) K3



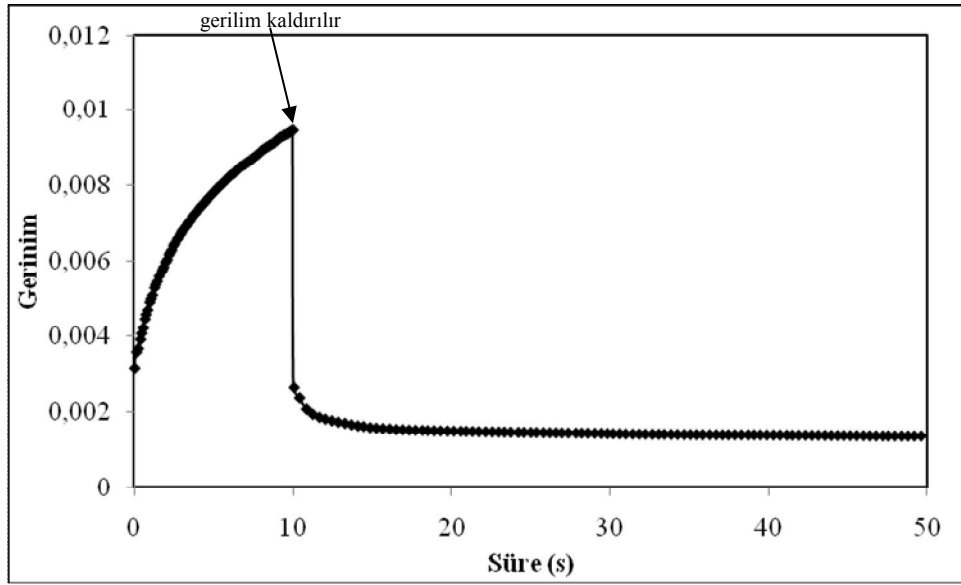
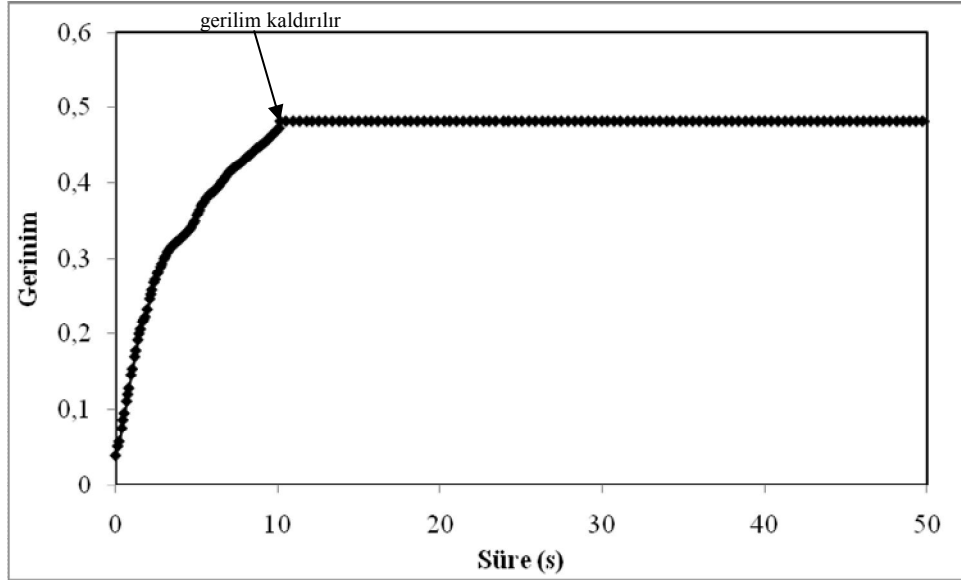
EK-5 K1 ve K3 nanokompozitlerin tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı
a)K1, b)K3



EK-6 Gerininin zaman ile değişimi, Numune: K1

$\tau = 5$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$

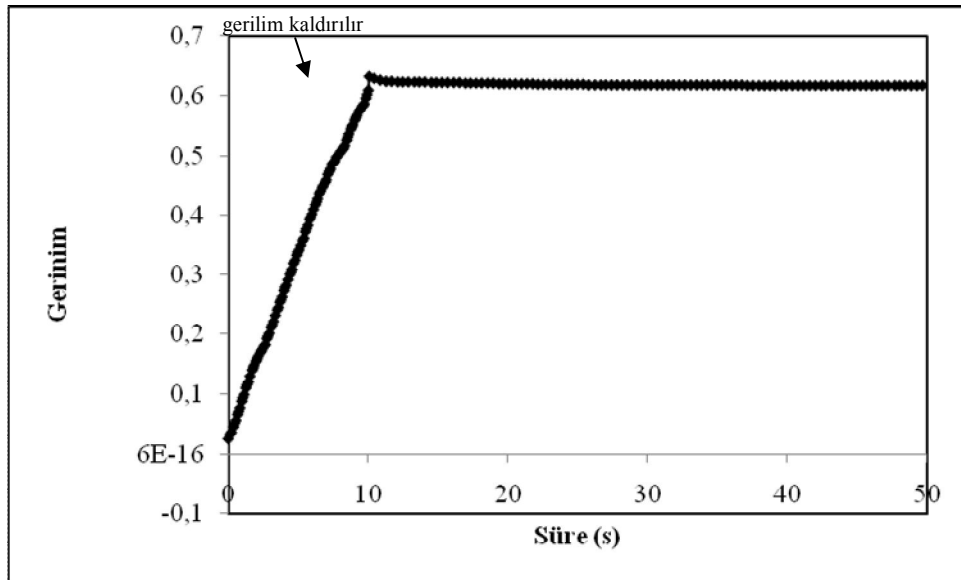
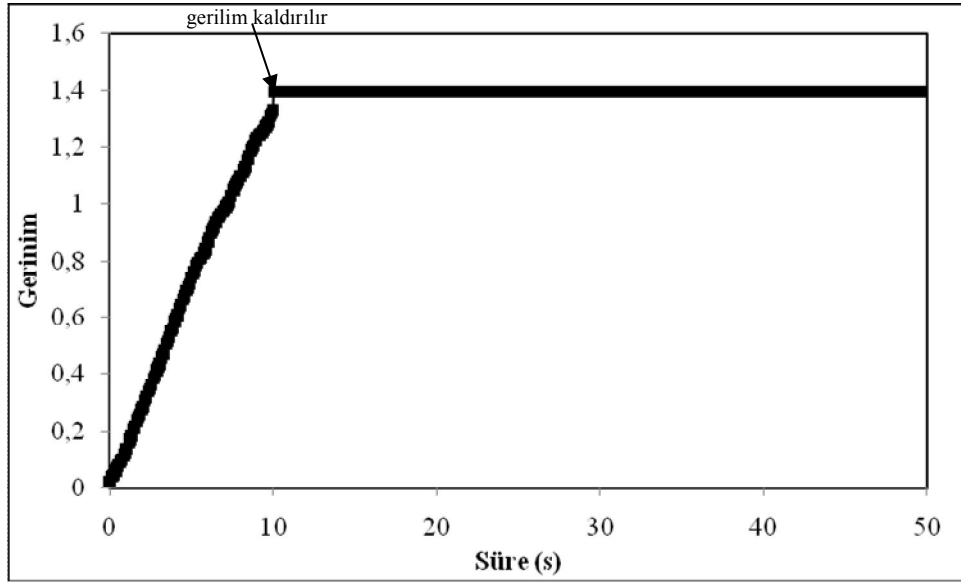
a) $E = 0$ kV/mm, b) $E = 2,5$ kV/mm



EK-7 Gerininin zaman ile değişimi, Numune: K3

$\tau = 5$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^\circ\text{C}$

a) $E = 0$ kV/mm, b) $E = 2,5$ kV/mm



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜZEL, Serkan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 13.04.1986, Ankara
Medeni hali : Bekar
e-mail : serkanguzel25@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2007
Lise	Ankara Lisesi	2003

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Yüzme, yürüyüş yapmak, seyahat, İnternet.