



**POLİ (TİYOFEN-3-BORONİK ASİT)'İN ELEKTROKİNETİK,
DİELEKTRİK, ELEKTROREOLOJİK VE ENDÜSTRİYEL TİTREŞİM
SÖNÜMLEME UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

Ömer Yunus GÜMÜŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2015

Ömer Yunus GÜMÜŞ tarafından hazırlanan “POLİ (TİYOFEN-3-BORONİK ASİT)’İN ELEKTROKİNETİK, DİELEKTRİK, ELEKTROREOLOJİK VE ENDÜSTRİYEL TİTREŞİM SÖNÜMLEME UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan: Prof. Dr. Murat ŞEN

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Bekir SARI

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Doç. Dr. Fatih BÜYÜKSERİN

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı, TOBB ETÜ

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Doç. Dr. Gökhan DEMİREL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 25/12/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ömer Yunus GÜMÜŞ

25/12/2015

POLİ (TİYOFEN-3-BORONİK ASİT)'İN ELEKTROKİNETİK, DİELEKTRİK,
ELEKTROREOLOJİK VE ENDÜSTRİYEL TİTREŞİM SÖNÜMLEME
UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI
(Doktora Tezi)

Ömer Yunus GÜMÜŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2015

ÖZET

Yarı iletken poli(tiyofen-3-boronik asit) (PTBA) nanotanecekleri $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanılarak sentezlendi ve nanotaneceklerin yapısal, morfolojik ve yüzey karakterizasyonu çeşitli teknikler ile gerçekleştirildi. $\text{PTBA}_{(\text{aq})}$ dispersiyonlarının elektrokinetik özellikleri çeşitli elektrolitler ve yüzey aktif maddeler varlığında zeta (ζ)-potansiyel ölçümleri ile incelendi. PTBA nanotaneceklerinin silikon yağı (SO) içinde dağıtılması ile hazırlanan PTBA/SO dispersiyon sisteminin dielektrik özellikleri belirlenerek polarlanabilirliği incelendi. PTBA/SO dispersiyon sistemine iyonik olmayan yüzey aktif madde Triton X-100 ilavesi ile hazırlanan PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemleri için polarlanabilirliğin arttığı gözlemlendi. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde PTBA nano taneciklerinin bir araya gelerek mikro topaklar (clusters) oluşturduğu gözlemlendi. Bu artışın mikrotopaklar oluşumu ile dipol merkezlerin artmasından kaynaklandığı sonucuna varıldı. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin kolloidal kararlılığı hem ζ -potansiyeli hem de çökelme oranları ölçümleri ile incelendi. Ardından PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin elektoreolojik (ER) özellikleri reometre ile farklı elektrik alan (E) kuvvetleri altında araştırıldı. Kayma hızı kontrollü deneyler ile dispersiyonun akış eğrileri belirlendi ve akış karakteristikleri Cho-Choi-Jhon reolojik modelin eşitliği fit edildi. Osilasyon deneylerinden elde edilen elastik modül (G') ve viskoz modül (G'') değerleri PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin titreşim sönümle özelliğinin olduğunu ortaya çıkardı. Ayrıca sürünme ve sürünme-geri kazanım testlerinden tersinir lineer olmayan viskoelastik deformasyonların olduğu ve akıllı malzemeler olarak sınıflandırılabilceği anlaşıldı.

Bilim Kodu : 201.1.117

Anahtar Kelimeler : Tiyoferen-3-boronik asit, elektrokinetik, dielektrik, elektoreoloji, titreşim sönümleme

Sayfa Adedi : 95

Danışman : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

INVESTIGATION OF ELECTROKINETIC, DIELECTRIC, ELECTORHEOLOGIC
AND INDUSTRIAL VIBRATION DAMPING APPLICATIONS OF
POLY(THIOPHENE-3-BORONIC ACID)

(Ph. D. Thesis)

Ömer Yunus GÜMÜŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2015

ABSTRACT

Semiconducting poly(thiophene-3-boronic acid) (PTBA) nanoparticles were synthesized using $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and structural, morphological and surface characterizations of the nanoparticles were carried out by various well known techniques. Electrokinetic properties of $\text{PTBA}_{(\text{aq})}$ dispersions were determined by zeta (ζ)-potential measurements in aqueous medium in presence of various electrolytes and surfactants. Dielectric properties of PTBA/SO dispersion system prepared by dispersing PTBA nanoparticles in silicone oil (SO) were investigated. Increased polarizability was observed for PTBA/SO/Triton-X dispersion system prepared by addition of non-ionic surfactant Triton-X to PTBA/SO dispersion. Optic microscope images reveal the formations of micro clusters by the PTBA nanoparticles with the presence of non-ionic surfactant Triton X-100. It is concluded that enhanced polarizability driven by the increased number of dipole centers in the structures of micro clusters. Colloidal stability of PTBA/SO/Triton-X dispersion system was investigated by ζ -potential and sedimentation ratio measurements. Electrorheological (ER) properties of PTBA/SO/Triton-X dispersion system under various electric field (E) strengths were studied with rheometer. Flow curves of the dispersion were determined with controlled shear rate experiments and the flow characteristics were examined via rheological equation of Cho-Choi-Jhon model. Values of elasticity modulus (G') and viscous modulus (G'') obtained by oscillation experiments revealed the vibration damping capability of PTBA/SO/Triton-X dispersion. Further, reversible nonlinear viscoelastic deformations were detected from the creep-recovery tests and classified as a smart one.

Science Code : 201.1.117

Key Words : Thiophene-3-boronic acid, electrokinetics, dielectric, electrorheology, vibration damping

Page Number : 95

Supervisor : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

TEŞEKKÜR

Doktora tezim süresince bilgi ve desteğini esirgmeden her adımın planlanması, gerçekleştirilmesi ve sonuçlandırılması esasını öğretip, gerek deneysel gerek tez aşamasında yardımlarını ve bilgi birikimini paylaşarak yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Deneylerim esnasında karşılaştığım sorunlara engin bilgi ve tecrübeleri ile çözüm yolları sunan, önerileri ile çalışmalarına ışık tutan değerli tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Bekir SARI ve Sayın Doç. Dr. Fatih BÜYÜKSERİN'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Ağustos 2013-Ocak 2014 tarihleri arasında 6 ay süre ile Yurtdışı Doktora Araştırma Bursu programı kapsamında burs imkânı sağladığı için Yükseköğretim Kurulu'na, yine bu tarihler arasında bana laboratuvar imkânlarını kullanma fırsatı veren, bilgi ve deneyimi ile çalışmalarına ışık tutan sayın Prof. Dr. Frieder JAEKLE'ye (Rutgers Üniversitesi, Newark, New Jersey, ABD) teşekkür ederim. Çalışmalarında, yardımını ve emeğini esirgemeyen laboratuvar arkadaşım Şeyma ÖZKAN'a, XRD ölçümleri için Doç. Dr. M. Kemal ÖZTÜRK'e (Fizik Bölümü), temas açısı ölçümleri için Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya, optik mikroskop görüntüsü için Prof. Dr. Fatma ÜNAL'a (Biyoloji Bölümü), ATR-FTIR ölçümleri için Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e (Gazi Fotonik Araştırma Merkezi), elektron mikroskobu ölçümleri için Prof. Dr. Zekiye SULUDERE'ye (Biyoloji Bölümü) ve ayrıca çalışmalarında gerekli analizler için yardımlarından dolayı Kimya Bölümü uzmanlarına teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan değerli aileme derin sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a (Proje No: 112 T 811) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Organobor Polimerler	5
2.2. Boronik Asit	8
2.3. Boronik Asit Polimerleri.....	11
2.4. Poli(tiyofen-3-boronik asit).....	13
2.5. Zeta Potansiyeli ve Elektrokinetik Özellikler	14
2.6. Elektoreoloji.....	17
2.6.1. Elektoreolojik akışkanlar	17
2.6.2. Elektoreolojik akışkanların reolojisi.....	20
2.6.3. ER’de rol alan kuvvetler	21
2.6.4. ER olayını açıklamak için önerilen modeller	25
2.7. Dielektrik Özellikler	29
2.6. Sürünme Testleri.....	31
3. DENEYSEL KISIM	35
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	35

Sayfa

3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler	35
3.2.1. Vakum etüvü	35
3.2.2. Element analizi	36
3.2.3. ATR-FTIR spektrometresi	36
3.2.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	36
3.2.5. ¹¹ B-NMR spektroskopisi	36
3.2.6. X-ışını kırınımı (XRD)	36
3.2.7. Termogravimetrik analiz (TGA)	37
3.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	37
3.2.9. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	37
3.2.10. Pellet hazırlama	37
3.2.11. Islanabilirlik ölçümleri	37
3.2.12. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	38
3.2.13. Görünür yoğunluk ölçümleri	38
3.2.14. İletkenlik ölçümleri	38
3.2.15. Dinamik ışık saçılımı (DLS)	38
3.2.16. Manyetik duyarlılık ölçümü	39
3.2.17. Zeta (ζ)-potansiyeli ölçümleri	39
3.2.18. Dispersiyonların hazırlanması	41
3.2.19. Dielektrik sabiti ölçümü	41
3.2.20. Çökelmeme kararlılığı tayini	42
3.2.21. Optik mikroskop görüntüleri	43
3.2.22. Elektoreoloji ölçümleri	43
3.3. Poli (tiyofen-3-boronik asit) (PTBA) Sentezi	44

	Sayfa
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	45
4.1. Element Analizi Sonuçları	45
4.2. ATR-FTIR Analizi Sonuçları.....	45
4.3. XPS Analizi Sonuçları	47
4.4. ¹¹ B-NMR Analizi Sonuçları	49
4.5. XRD Analizi Sonuçları	50
4.5. Isıl Analiz Sonuçları	50
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları	53
4.7. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları.....	54
4.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu Ölçüm Sonuçları	54
4.9. Dört Nokta İletkenlik Ölçümü Sonuçları	55
4.10. Dinamik Işık Saçılımı	55
4.11. Manyetik Duyarlılık Ölçümü	56
4.12. PTBA'nın Sulu Ortamda Zeta (ζ)-Potansiyel Ölçüm Sonuçları	56
4.12.1. ζ-potansiyeli üzerine pH etkisi	57
4.12.2. Zeta (ζ)-potansiyeli üzerine elektrolit derişiminin etkisi	59
4.12.3. Zeta (ζ)-potansiyeli üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi	61
4.12.4. Zeta (ζ)-potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi	62
4.13. Dielektrik Sabiti Ölçümleri	63
4.14. Optik Mikroskop Sonuçları	65
4.15. Susuz Ortamda (ζ)-Potansiyeli Ölçüm Sonuçları.....	66
4.16. Çökelmeme Kararlılıkları Sonuçları	67
4.17. Elektoreoloji Sonuçları	67

Sayfa

4.17.1. Dispersiyonların elektrik alan kuvvetine tepki sürelerinin belirlenmesi	68
4.17.2. Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi	69
4.17.3. Sıcaklığın kayma gerilimi üzerine etkisi.....	71
4.17.4. Viskoelastik (Titreşim-Sönümleme) özelliklerinin belirlenmesi.....	73
4.17.5. Sürünme ve sürünme-geri kazanım sonuçları	76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. PTBA'nın element analizi sonuçları.....	45
Çizelge 4.2. % geri kazanılan gerinim değerleri.....	77

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bor atomunun organik yapılarda kullanılabilecek üç temel özelliği: a) p- π^* konjugasyonu, b) Lewis asidik karakter, c) üçgen düzlem geometri.....	5
Şekil 2.2. Konjuge organobor polimerlerinin sentez yöntemleri.....	6
Şekil 2.3. a) B-N bağı içeren ve içermeyen aromatik polimerler, b) polimerlerin LUMO/HOMO enerji seviyeleri.....	7
Şekil 2.4. Bor atomunun üçgen düzlem geometrisi kullanılarak sentezlenen kafesler...	8
Şekil 2.5. Boran'nın oksidasyon ürünleri (R: Aril grubu).....	8
Şekil 2.6. Boronik asitten dehidrasyon sonucu boroksin yapısının oluşumu	9
Şekil 2.7. Boronik asidin dioller ile tersinir olarak oluşturdukları ester yapısı	9
Şekil 2.8. Boronik asitlerin organometal reaktifleri ile sentezi, a) Grignard reaktifi b) organolityum reaktifi	10
Şekil 2.9. Aromatik boranat esterlerin ve boronik asitlerin metal katalizli çapraz kenetlenme tepkimeleri ile sentezleri.....	11
Şekil 2.10. Tiyofen-3-boronik asit	13
Şekil 2.11. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.12. ERA'larda yapı oluşumu.....	20
Şekil 2.13. <i>E</i> altında tanecik etkileşimleri.....	22
Şekil 2.14. Dielektrik kayıp modeline göre taneciklerin zincir yapısı oluşturması.....	28
Şekil 2.15. Yüzeyler arası, dipol, atomik ve elektronik polarizasyonlar ve <i>f</i> ile ϵ' ve ϵ'' değerlerinin değişimi	30
Şekil 2.16. Sabit gerilim altında lineer viskoelastik malzemelerin sürünme ve sürünme-geri kazanım davranışları; zamanla gerinimdeki değişim	32
Şekil 2.17. Sabit gerilim altında lineer olmayan viskoelastik malzemelerin sürünme ve sürünme-geri kazanım davranışları; zamanla gerinimdeki değişim	33
Şekil 3.1. Bir dispersiyonda zamanla meydana gelen çökelmenin şematik gösterimi...	43
Şekil 3.2. Poli (tiyofen-3-boronik asit, PTBA) sentez tepkimesi.....	44
Şekil 3.3. PTBA'nın sentez mekanizması.....	44

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. ATR-FTIR spektrumları a) TBA b) PTBA.....	46
Şekil 4.2. PTBA'nın XPS spektrumu.....	47
Şekil 4.3. PTBA'ya ait yüksek çözünürlüklü C1s, O1s, B1s ve S2p XPS spektrumları.....	48
Şekil 4.4. ¹¹ B-NMR spektrumları a) TBA b) PTBA.....	49
Şekil 4.5. PTBA'nın XRD deseni	50
Şekil 4.6. Sıcaklık artışı ile dehidrasyon sonucu boroksin yapısının oluşumu.....	51
Şekil 4.7. Isıl işlem sonrası PTBA'ya ait ATR-FTIR spektrumu	52
Şekil 4.8. PTBA'nın TGA/DTGA eğrisi.....	52
Şekil 4.9. PTBA'ya ait SEM fotoğrafları.....	53
Şekil 4.10. PTBA'ya ait TEM fotoğrafları.....	53
Şekil 4.11. a) TBA ve b) PTBA'ya ait CA görüntüleri.....	54
Şekil 4.12. Numunelerin AFM görüntüleri, a) TBA, b) PTBA.....	55
Şekil 4.13. PTBA'ya ait DLS diyagramı.....	56
Şekil 4.14. pH artışı ile PTBA yapısında boronat anyonunun oluşumu	57
Şekil 4.15. ζ -potansiyeli üzerine pH etkisi ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{tuz}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$).....	58
Şekil 4.16. ζ -potansiyeli üzerine çeşitli tuzların etkisi ($T = 25^{\circ}\text{C}$).....	60
Şekil 4.17. ζ -potansiyeli üzerine çeşitli yüzey aktif maddelerin etkisi.....	61
Şekil 4.18. ζ -potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi ($c_{\text{NaCl}} = 10^{-3} \text{ M}$)	62
Şekil 4.19. (a) PTBA/SO; (b,c,d,e) PTBA/SO/Triton-X sistemlerinin dielektrik spektrumları	64
Şekil 4.20. PTBA/SO dispersiyon sistemine Triton X-100 eklenmesi mikro topakların oluşumu.....	65
Şekil 4.21. OM görüntüleri a) PTBA/SO, b) PTBA/SO/Triton-X	66
Şekil 4. 22. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin çökeltme kararlılığı oranları.....	67

Şekil	Sayfa
Şekil 4.23. PTBA/SO/Triton-X dispersiyonu için kayma geriliminin zamanla değişimi ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$)	68
Şekil 4.24. PTBA/SO/Triton-X Dispersiyon sisteminde kayma gerilimi ve viskozite üzerine kayma hızının etkisi, düz çizgiler CCJ modeline göre kayma gerilimi-kayma hızı fit eğrileri ($T=25^{\circ}\text{C}$).....	70
Şekil 4.25. PTBA/SO/Triton-X Dispersiyon sistemlerinin kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$; $E = 2,5 \text{ kV/mm}$).	72
Şekil 4.26. PTBA/SO/Triton-X dispersiyonunun kayma gerilimi ile elastik modülün değişimi ($E = 0-3,5 \text{ kV/mm}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $f=1 \text{ Hz}$).....	74
Şekil 4.27. PTBA/SO/Triton-X dispersiyonunun çeşitli elektrik alan kuvveti altında frekans ile G' ve G'' değerlerinin değişimi ($T = 25^{\circ}\text{C}$)	75
Şekil 4.28. PTBA/SO/Triton-X dispersiyonunun çeşitli elektrik alan kuvveti altında durulma modülü değerlerinin zamanla değişimi ($T = 25^{\circ}\text{C}$).....	76
Şekil 4. 29. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için sürünme ve sürünme-geri kazanım eğrileri ($E = 0-3,5 \text{ kV/mm}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\tau_0=2 \text{ Pa}$).....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celcius
τ	Kayma gerilimi
$\dot{\gamma}$	Kayma hızı
γ	Gerinim
S	Siemens
η	Viskozite
f	Frekans
G'	Elastiklik modülü
G''	Viskoz modülü
d	Yoğunluk
σ	İletkenlik
ϕ	Tanecik hacim kesri
ρ	Tanecikler arası mesafe
λ	Işın dalga boyu
Pa s	Paskal saniye
I	Akım
V	Potansiyel
ζ-potansiyeli	Zeta-potansiyeli
U_E	Elektroforetik mobilite
ϵ'	Dielektrik sabiti
ϵ''	Dielektrik kayıp
t	Zaman
τ_y	Akma gerilimi
G(t)	Durulma modülü
$\gamma_{c(t)}$	Sürünme gerinimi
γ_s	Anlık gerinim

Simgeler**Açıklamalar**

$\gamma_{d(t)}$	Geciken gerinim
$\gamma_{v(t)}$	Viskoz akış gerinim
$\gamma_{R(t)}$	Geri kazanılan gerinim
C_p	Kapasitans
ω	Açısal frekans
R_p	Direnç
s	Saniye
nm	Nanometre
eV	Elektron Volt
R_p	Direnç
s	Saniye

Kısaltmalar**Açıklamalar**

ac	Alternatif akım
ATR-FTIR	Ayarlanmış toplam yansıtma fourier transform infrared spektromestresi
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
dc	Doğru akım
E	Elektrik alan kuvveti
EÇT	Elektriksel çift tabaka
ER	Elektroreoloji
ERA	Elektroreolojik akışkanlar
İEN	İzoelektrik nokta
LCR metre	İndüktans, kapasitans ve direnç metre
PTBA	Poli (tiyofen-3-boronik asit)
SDS	Sodyum dodesil fosfat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SO	Silikon yağı
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_{mak}	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Son bozunma sıcaklığı

Kısaltmalar**Açıklamalar****TEM**

Geçirimli elektron mikroskobu

TGA

Termogravimetrik analiz

XRD

X-ışını kırınımı

Triton X-100

Polietilen glikol p- (1,1,3,3-tetrametilbütıl) fenil eter

1. GİRİŞ

Geleneksel polimerler kimyasal kararlılık, mekanik sağlamlık, hafiflik, esneklik ve kolay işlenebilirlik gibi özelliklerinin yanı sıra elektriksel olarak yalıtkan olmalarından dolayı da sıklıkla kullanılmıştır. Daha sonraları π -konjuge polimerlerin normalde yalıtkan veya yarıiletken özellik gösterirken, katkılандığında (dopant eklendiğinde) iletken özellik kazandığı keşfedilmiştir. Bu alanda ilk çalışma 1977 yılında Shirakawa ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş ve paliasetilenin klor, iyot ve brom buharı ile muamele edildiğinde iletkenliğin yedi kat arttığı bulunmuştur [1]. Bu tarihten itibaren polimerlerin kolay işlenebilirlik ve mekanik özellikleri ile metallerin elektrik ve optik özelliklerinin bir araya getirilmesi hayaliyle araştırmacıların bu alana oldukça ilgi göstermesi sonucunda ‘İletken Polimer’ bilimi doğmuştur [2]. Elektronik ve optik özelliklerinden dolayı iletken polimerler hem nötral hem de katkılanmış halde organik esaslı transistörler, entegre devreler, fotovoltaiik cihazlar ve ışık yayan diyotlar gibi birçok ileri teknoloji alanında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Daha birçok alanda kullanılmaya başlanan ve malzeme biliminde çığır açan iletken polimer biliminin kurucuları olan Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger 2000 yılında kimya alanında Nobel Ödülü’ne layık görölmüşlerdir [3-5].

Periyodik tabloda 13. grupta bulunan ve elektron sayısı karbon atomundan bir eksik olan bor atomu, organik bileşiklerinde sp^2 hibritleşmesi yapması sonucu boş p-orbitaline sahiptir. Bu orbital sayesinde bor atomunun π -konjuge sistemlere katılmasıyla konjugasyonu genişleteceği teorik olarak Good ve arkadaşları tarafından 1961 yılında gösterilse de [6], deneysel çalışmalar 1990 yıllarının sonlarına doğru başlamıştır [7]. Organobor polimerler üzerine çalışmalar 2000 yılından sonra yoğunluk kazanmaya başlamış ve flüoresans emisyon, elektrokimyasal aktivite, elektriksel iletkenlik, non-lineer optik özellik ve anyon duyarlılığı gibi özellikleri keşfedilmiştir [8].

Organobor bileşiklerinin bir sınıfı olan boronik asitler, bor atomunun iki hidroksil grubu ve bir aril ya da alkil grubu ile bağ yapması ile oluşurlar. Boronik asitler termal kararlılıkları, düşük toksik özellikleri, diğer organik bileşiklere nazaran çevre dostu olmaları ve suda çözünöbilmelerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır [9]. Ayrıca 1,2 ve 1,3 dioller ile seçimli ve tersinir olarak boronik esterleri oluşturmalarından dolayı boronik asit içeren

polimerler şeker sensörü gibi biyomedikal uygulamalarda da oldukça fazla ilgi görmektedir [10, 11].

Sanayileşmenin başladığı ilk zamanlarda metal, seramik ve plastik gibi ham maddelerin işlenmesiyle elde edilen malzemelerin kullanım altında uzun süre kimyasal ve fiziksel değişime uğramadan ilk konumunu koruması beklenmekteydi. Ancak 1980’li yılların başlarında malzemelerin sıcaklık, pH, gerinim, manyetik ve elektrik alan gibi dış etkiler altında tersinir olarak şekil, boyut, renk ve viskozite gibi fiziksel özelliklerini değiştirmeleri sinyal algılayan motor (aktüatör) ve işlemciden (prosesör) oluşan sistemler ile kontrol edilmesi ve uygulama alanlarında faydalanılması ile ‘akıllı malzeme’ tanımı ortaya çıkmıştır [12].

1986 yılında Alexander Wilmer Duff bazı maddelerin üzerine elektrik alan uygulandığında viskozitelerinde küçük değişimler olduğunu tespit etmiştir [13]. Yine aynı yüzyıl içerisinde Priestley ve Wincle, nötral taneciklerin dielektrik özelliklerinin farklı olduğu bir ortamda dağıtılmasıyla hazırlanan süspansiyonda, taneciklerin birleşerek zincir yapısı oluşturduğunu göstermişlerdir [14]. 1949 yılında Willis W. Winslow yaptığı çalışmayla, süspansiyonlara elektrik alan uygulandığında viskozitelerindeki değişimin elektro-viskometre kullanarak nasıl ölçtüğünü göstermiştir [15]. Bu çalışma ışığında ‘Winslow etkisi’ olarak da bilinen, malzemelerin uygulanan dış elektrik alan altında akış özelliklerini inceleyen ‘Elektroreoloji (ER)’ bilim dalı doğmuştur.

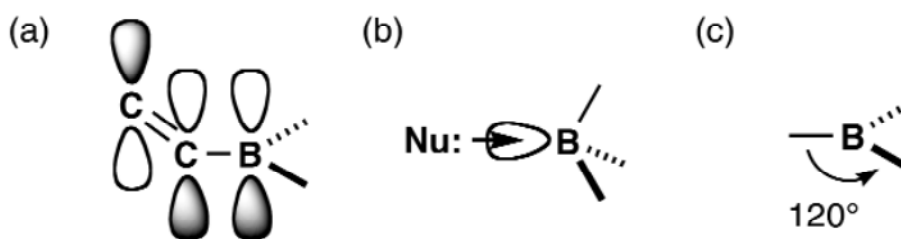
Elektroreolojik akışkanlar (ERA) polarize olabilen organik ya da inorganik taneciklerin yalıtkan bir sıvı içerisinde dağıtılmasıyla oluşan süspansiyonlardır. Bu süspansiyonların polarlanabilirliklerini ve ER aktivitelerini artırmak için katkı maddesi olarak çok az miktarda su ve iyonik olamayan yüzey aktif maddeler kullanılabilir. ERA’lar bir elektrik alan uygulandığında tersinir olarak sıvı halden katımsı hale geçebilme, elektrik alan uzaklaştırıldığında ise çok kısa bir sürede (mili saniye) ve yine tersinir olarak katımsı halden sıvı hale geçebilme gibi oldukça önemli non-Newtonian reolojik davranışlar sergilerler. Bu süspansiyonların yapısal ve elektroreolojik (ER) özellikleri elektrik alan kuvvetini (E) değiştirerek sistematik olarak ayarlanabildiklerinden akıllı malzeme sınıfına girmektedir [16]. ER teknolojisi otomobil amortisörleri, subapları, debriyajlar, titreşim sönümleyen sistemler, hidrolik ve robot sistemleri gibi alanlarda potansiyel kullanıma sahiptir [17].

Bu tez çalışması ile, bor bileşiklerin uç ürünlerinden olan boronik asit türevi poli(tiyofen-3-boronik asit, PTBA) sentezlenecek, yapısal, morfolojik ve yüzey karakterizasyonu detaylı olarak gerçekleştirilerek bu alandaki literatür boşluğu doldurulacaktır. Ayrıca PTBA taneciklerin ζ -potansiyel değerlerinin pH, elektrolit türü ve derişimi, sıcaklık ve yüzey aktif madde ile değişimi belirlenerek sulu ve susuz ortamdaki elektrokinetik çalışmaları gerçekleştirilecek ve literatüre kazandırılacaktır. Daha sonra PTBA taneciklerin silikon yağı (SO) ortamında dağıtılması ile hazırlanacak elektoreolojik akışkanın elektoreolojik ölçümler ile titreşim sönümlene özellikleri açığa çıkarılacaktır. Bu şekilde günümüzde kullanımı gittikçe yaygınlaşan elektoreolojik akışkanların koloidal kararsızlık, çevre şartlarına uyum ve yüksek performans gibi sorunlarına çözüm sunabileceği düşünülmektedir. Ayrıca ilk defa boronik asit polimer esaslı elektoreolojik akışkan hazırlanmasıyla hem literatüre yeni bilgiler sunulacak, hem de bor ürünlerine yeni bir endüstriyel kullanım alanı kazandırılacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Organobor Polimerler

Organobor ya da organoboran bileşikler bor hidrürün (BH_3) organik türevleridir. B ile C atomunun elektronegatiflikleri arasındaki farkın küçük olmasından dolayı apolara yakın karakterde ve kararlı B-C bağı oluşması birçok organobor molekül sentezini mümkün kılmaktadır. B atomunun organik bileşiklere kazandırdığı üç önemli özellik vardır. Birincisi, B atomu organik bileşiklerinde sp^2 hibritleşmesi yapması sonucu bir boş p-orbitaline sahiptir. Bu boş p-orbitalinin aromatik sistemlerle $\text{p}-\pi^*$ konjugasyonu yapması ile sistemdeki konjugasyon genişler. Bu genişleme sayesinde ise çok farklı elektriksel ve fotofiziksel özellikler ortaya çıkar. İkincisi ise B atomu Lewis asidik karakterde olduğundan, bor bileşikleri Lewis bazları ve nükleofiller ile çok kararlı kompleksler oluştururlar. Bu komplekslerin oluşumu elektronik yapıyı değiştirmede ve üç boyutlu moleküler yapı oluşturmada kullanılabilir. Üçüncüsü ise B atomunun yapısal bir özelliği olan üçgen düzlem geometrisinden ileri gelmektedir. Bu geometri sayesinde organobor bileşikleri üç boyutlu ve kompleks moleküllerin elde edilmesinde alt yapıtaşı (building block) olarak kullanılabilir. B atomunun bu özellikleri kullanılarak farklı özelliklerde fonksiyonel malzemeler tasarlanabilir [18].

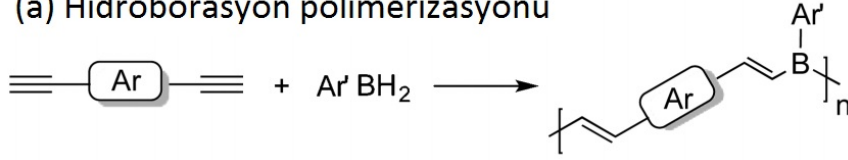


Şekil 2.1. Bor atomunun organik yapılarda kullanılabilecek üç temel özelliği: a) $\text{p}-\pi^*$ konjugasyonu, b) Lewis asidik karakter, c) üçgen düzlem geometri [18]

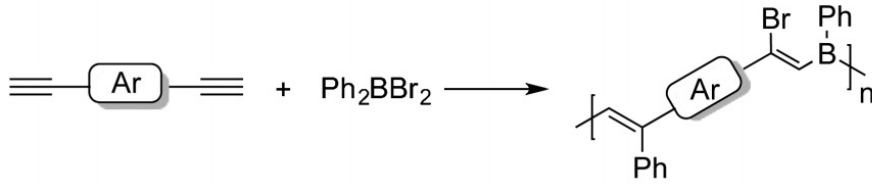
B atomunun aromatik sistemler ile $\text{p}-\pi^*$ konjugasyonu yapabilme özelliğini kullanarak polimerlerin konjugasyon uzunluğunun artırılması amacıyla yapılan ilk çalışmalar Matsumi ve Chujo tarafından rapor edilmiş [7] ve konjuge organobor polimerlerinin sentezlerinde hidroborasyon, haloborasyon ve fenilborasyon tepkimelerini kullanmışlardır

[19]. Ayrıca bu polimerlerin sentezinde Grignard yöntemi, organolityum reaktifleri [20] ve kalay-bor yer değişim tepkimesini [21] kullanılmaktadır.

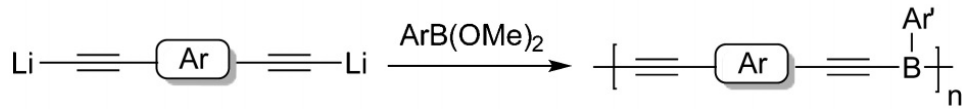
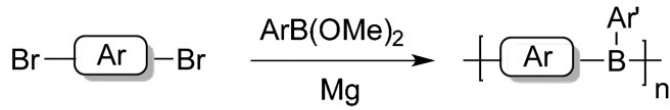
(a) Hidroborasyon polimerizasyonu



(b) Haloborasyon-fenilborasyon polimerizasyonu



(c) Grignard ve organolityum reaktifleri ile polikondezyasyon

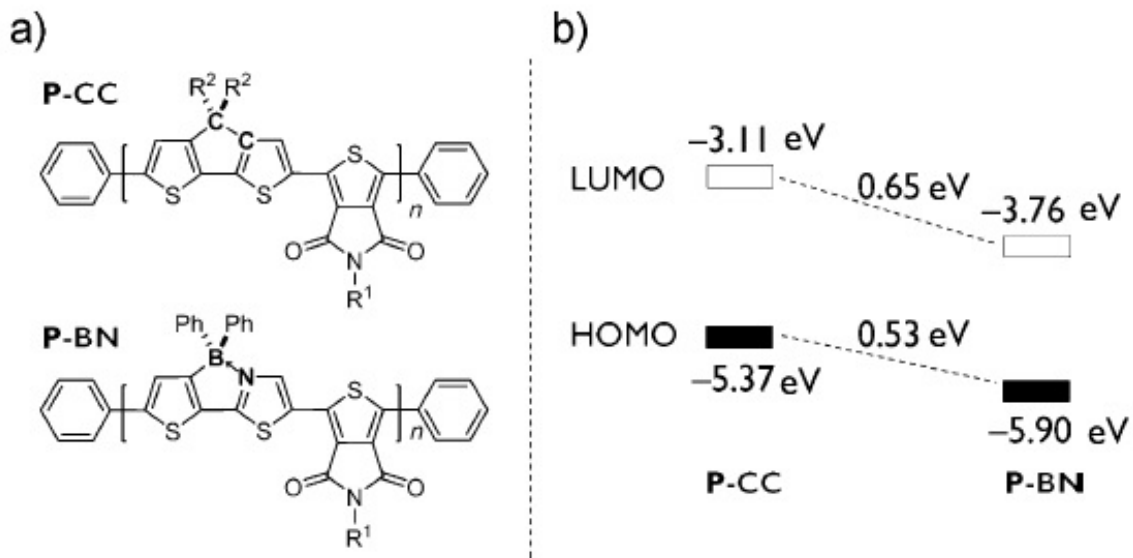


(d) Kalay-bor yerdeğişim polimerizasyonu



Şekil 2.2. Konjuge organobor polimerlerinin sentez yöntemleri [20]

Son zamanlarda literatürde yer alan konjuge polimerlerin elektriksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan çalışmaların birinde, Dou ve arkadaşları aromatik bir sistemde C-C bağıını B-N bağı ile değiştirerek en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) ile en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) arasındaki enerji seviyesi farkını 0,65 eV'dan 0,53 eV'a düşürmüşler (Şekil 2.2) ve optoelektronik cihazlar için elektron ilgisi artırılmış aromatik polimerler sentezlemişlerdir [22].

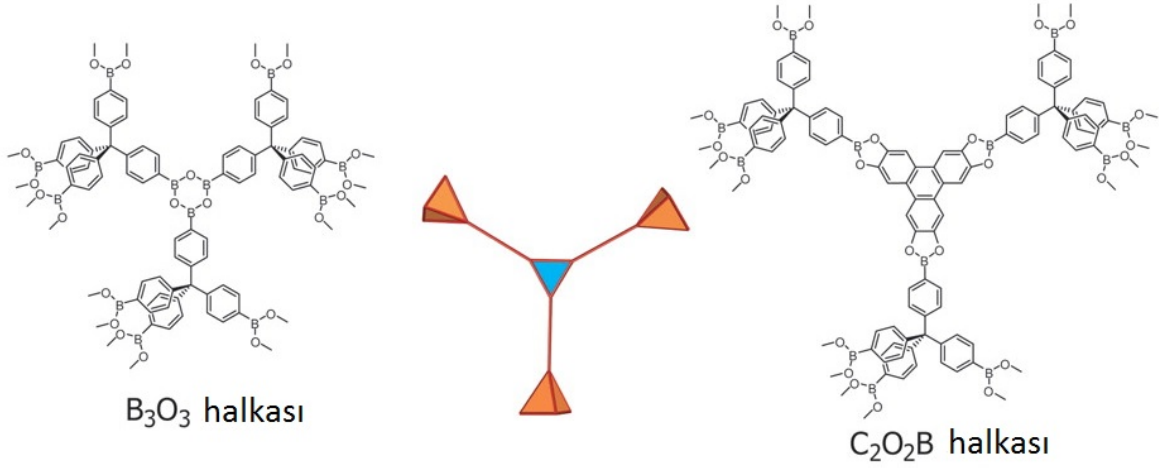


Şekil 2.3. a) B-N bağı içeren ve içermeyen aromatik polimerler, b) polimerlerin LUMO/HOMO enerji seviyeleri [22]

Yine benzer bir çalışmada Crossley ve arkadaşları tiyofen türevi olan bir aromatik sistemde yapıya sokulan $-BR_2$ grupları ile LUMO/HOMO arasındaki enerji seviyesi farkını 2,27 eV'dan 1,73 eV'a düşürmüşler ve organik ışık yayan diyotlar (OLED), transistörler ve fotovoltaik cihazlar için daha uygun hale getirmişlerdir [23]. Bir başka çalışmada ise Yin ve arkadaşları tienilboran kullanarak sentezledikleri polimerde $p-\pi^*$ örtüşmesi sayesinde konjugasyonun zincir boyunca uzamasını sağlamışlardır [24]. Literatürde B atomunun konjugasyona katılma özelliğini kullanarak floresans, fotoluminesans, optoelektronik özellikler gösteren polimerler üzerine başka çalışmalarda mevcuttur [25-28].

Bor atomunun bir diğer özelliği olan Lewis asidik karakteri genellikle poliolefinlerin ve konjuge polimerlerin yan zincirlerinin bor içeren bir grup ile fonksiyonelleştirilerek çeşitli amaçlara yönelik polimerik sistemler elde edilmiştir. Bu çalışmaların birinde polimerik okazaborilidin reçinesi keton ve iminlerin asimetrik indirgenmesinde [29] ve asimetrik Diels-Alder tepkimelerinde katalizör [30] olarak kullanılmıştır. Organobor polimerlerin Lewis asit merkezlerinin nükleofiller ile seçimli olarak etkileşimi sensör uygulamalarında kullanılmıştır [31]. Bu sensörlerin temeli üç koordinasyonlu B atomuna baz bağlanması sonucu geometrisinin tetrakoordineye dönüşmesi sonucu π -sistemdeki elektronik yapının modifikasyonuna dayanmaktadır [32]. Ayrıca Lewis asidik karakter sayesinde elde edilen organobor şelatlar elektrolüminesans cihazlarda kullanılmıştır [33].

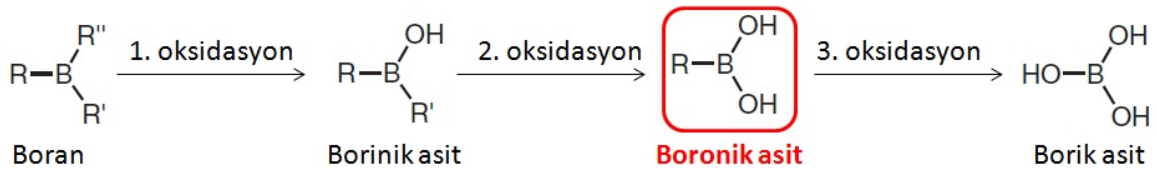
B atomunun üçgen düzlem geometrisi kovalent organik kafeslerin sentezlenmesinde kullanılmıştır. Kahveci ve arkadaşları boronat esterini oluşturarak gaz depolama uygulamaları için büyük gözenekli iki boyutlu kafesleri sentezlemişlerdir [34]. Başka bir çalışmada ise boronik esterler kullanılarak üç boyutlu kafesler elde edilmiştir [35].



Şekil 2.4. Bor atomunun üçgen düzlem geometrisi kullanılarak sentezlenen kafesler [35]

2.2. Boronik Asit

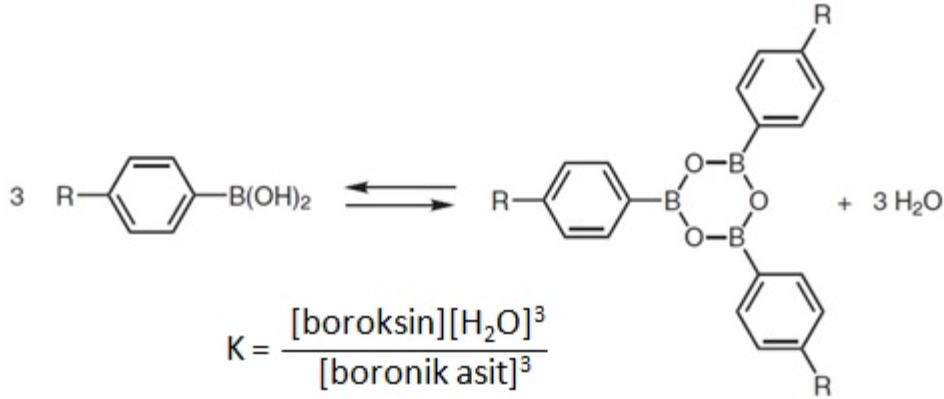
Boronik asitler, yapısal olarak bir alkil ya da aril grubu ile iki hidroksil grubunun üç değerlikli B atomuna bağlı olduğu organik moleküller olup karbon analogları olan karboksilik asitlerin aksine doğada bulunmazlar. İlk boronik asit olan etil boronik asit 1860 yılında Frankland tarafından sentezlenmiştir [36]. Boranların ikinci oksidasyon ürünü olan boronik asit, ilk oksidasyon ürünü olan borinik asitten daha karardır. Boronik asitler, oligomerik anhidritleri olan ve altı üyeli halkadan oluşan boroksinler ile karışım halinde bulunurlar [9].



Şekil 2.5. Boran'ın oksidasyon ürünleri (R: Aril grubu) [9]

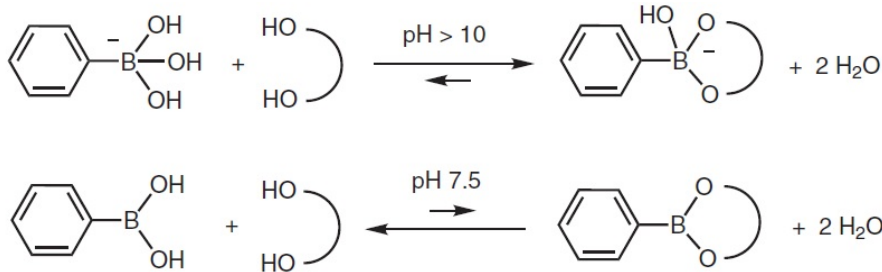
Boronik asidin en çok karşılaşılan türevleri boroksin ve boronik esterdir. Boroksinler, borik asitlerin kısmen aromatik karakterde olan siklotrimerik anhidrit bileşikleridir.

Boroksinler, boronik asitlerin termal olarak azeotropik dehidrasyonu veya sülfürik asit ya da fosforpentaoksit ile kurutulması ile kolay bir şekilde elde edilebilirler [37].



Şekil 2.6. Boronik asitten dehidrasyon sonucu boroksin yapısının oluşumu [9]

Boronik esterler ise boronik asit hidroksil gruplarının alkol ya da diol ile muamelesi ile alkoksi grupları (OR) ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Boronik asitler dioller ile seçimli ve tersinir olarak boronik esterler oluşturur [38].

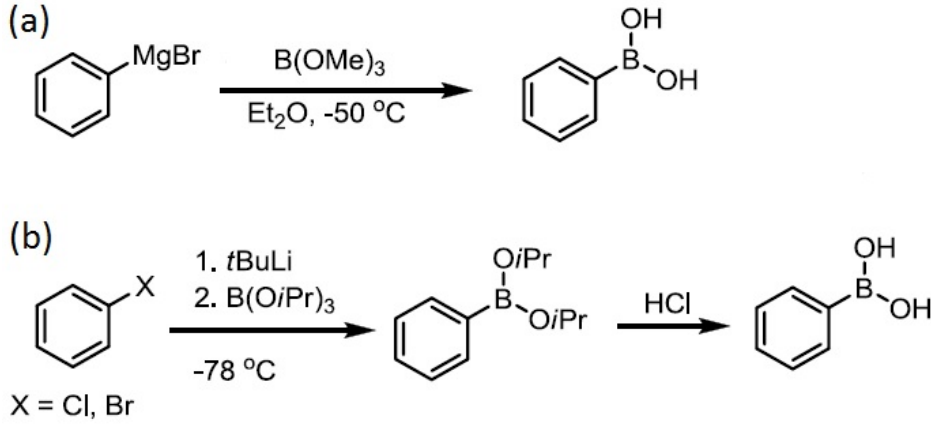


Şekil 2.7. Boronik asidin dioller ile tersinir olarak oluşturdukları ester yapısı [38]

Boronik asitlerin öneminin her geçen gün artması ve eşsiz özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmesi, özellikle farklı yapılarda arilboronik asit sentezleri üzerine olan çalışmaların artmasına sebep olmuştur. Arilboronik asitlerin sentezlerinde ilk başlarda, boranlar ile doymamış hidrokarbonlar arasındaki perisiklik tepkime olan hidroborasyon tepkimesi kullanılsa da günümüzde en çok tercih edilen yöntemler alkilboratlar ile organometalik bileşiklerin yerdeğişim tepkimeleri, geçiş metal katalizli çapraz bağlanma ve C-H aktivasyonu ile borilasyon tepkimeleridir.

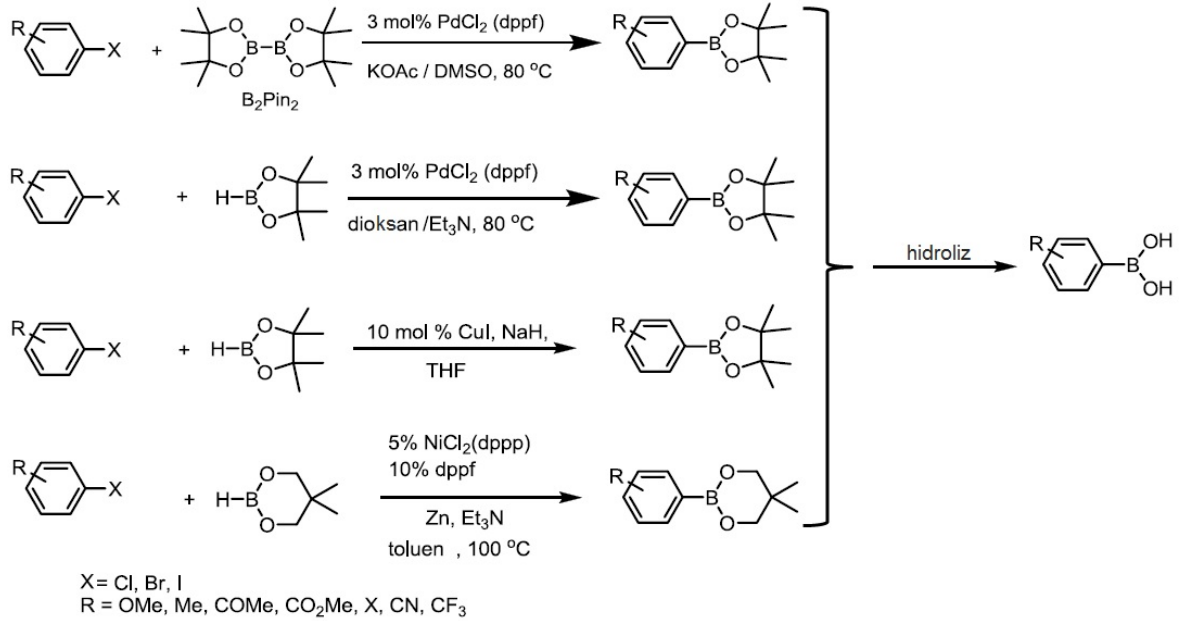
Organometalik reaktifler ile ilk sentezler Grignard reaktifi ile gerçekleştirilse de, hem tepkime şartları hem de oluşan yan ürünler nedeniyle endüstriyel üretim için uygun bir

yöntem değildir [39]. Brown ve Cole arillityum reaktifleri ile trialikboratların yer değiştirme tepkimesi sonucu daha yüksek verimle boronik asitleri sentezlemişlerdir [40].



Şekil 2.8. Boronik asitlerin organometal reaktifleri ile sentezi, a) Grignard reaktifi b) organolityum reaktifi [39]

Organometalik ara ürünler elektrofillere karşı oldukça reaktif olduklarından, nitril ve karbonil gibi fonksiyonel grupları içeren boronik asit türevleri yukarıda bahsedilen yöntemler ile sentezlenemezler. 1995 yılında Miyaura ve arkadaşları dibrom pinakol ester ile aril halojenürlerin Pd katalizli çapraz kenetlenme tepkimesi sonucu arilpinakolboronatları sentezlemeyi başarmışlardır [41]. Benzer şekilde Murata ve arkadaşarı bor kaynağı olarak dialkoksihidrobora kullanarak boronat esterlerin sentezlerini gerçekleştirmiştir [42]. Pd'nin pahalı olması başka metal kataliz tepkimelerinin denenmesine yol açmıştır. 2006 yılında Zhu ve Ma, Miyaura tepkimesini CuI katalizörü ile denemiş ve boronat esterlerini sentezlemeyi başarmışlardır [43]. Ayrıca boronat esterleri benzer tepkimeler ile nikel katalizörlüğünde de sentezlenmiştir [44, 45]. Bu yöntemlerle elde edilen boronat esterleri basit bir hidroliz ile boronik asitlere dönüşmektedir.



Şekil 2.9. Aromatik boronat esterlerin ve boronik asitlerin metal katalizli çapraz kenetlenme tepkimeleri ile sentezleri [41-45]

Metal katalizli çapraz kenetlenme tepkimeleri ile fonksiyonel gruplara sahip birçok aromatik boronik asit sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerin en büyük avantajı fonksiyonel gruplara karşı toleranslı olmalarıdır. Bunun yanında dezavantajları ise geçiş metalleri kullanıldığından maliyetinin fazla olması, tepkimelerin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve ürünlerin metal katalizli ortamdan izolasyonunun zor olmasıdır [39].

Bu yöntemlere ek olarak son zamanlar da C-H bağının aktivasyonuna dayanan sentez yöntemleri de kullanılmıştır [46]. Bu yöntemlerin avantajı aromatik halojenürler gerektirmemesi iken, maliyeti ve tepkime sıcaklığının yüksek olması yine dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.3. Boronik Asit Polimerleri

Diğer fonksiyonel polimerlere kıyasla boronik asit içeren polimerler kendine özgü özellikleri olmasına rağmen çok fazla kullanılmamıştır. Son zamanlarda boronik asit içeren polimerler özellikle kararlılıkları, düşük toksisiteleri, çözünürlükleri, Lewis asidik karakteri ve dioller ile tersinir olarak boronat esterleri oluşturması gibi özelliklerinden dolayı biyomedikal ve sensör uygulamalarına yönelik çalışmalarda sıklıkla kullanılmıştır. Bu uygulamalarda kullanılmak üzere kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle boronik asit türevi homopolimerler, kopolimerler ve kompozit malzemeler sentezlenmiştir. Bunlara ek

olarak boronik asit ile sonradan fonksiyonelleştirilen polimerler de literatürde yer almaktadır.

Boronik asit içeren polimerlerin biyomedikal uygulamaları terepatik ajanlar, ilaç salım sistemleri, nükleotid adsorbanları, şeker ve glikoprotein sensörleri, lipaz ve HIV inhibitörleri, hücre besi ortamları ve BNCT (boron neutron capture therapy) ile kanser tedavisi olarak literatürde yer almaktadır [47].

Zhang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada asit-diol etkileşimi ile dekstran bağlanmış 3-akrilamidofenilboronik asit monomerini radikalik olarak polimerleştirerek biyoyumlu ve hücre duvarından geçebilen nanopartikül elde etmişlerdir. Bu nanopartiküllerin içine kanser tedavisinde kullanılan bir ilaç olan Doksorubisin enkapsüle edilerek pH'ya bağlı olarak salım profili araştırılmıştır. Ayrıca bu partiküllerin hücre içerisine ulaşan bir bor kaynağı olduğu düşünülerek BNCT ve kemoterapi gibi kanser tedavilerinde kullanılabileceklerini önermişlerdir [48].

Chen ve arkadaşları vinilfenilboronik asit monomerinden tersinir eklenme-parçalanma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu ile lineer homopolimer elde etmişler ve boronik asit kısmının yüksek oranda hidrojen bağı yapabilmesinde dolayı emilsiyon stabilizörü olarak kullanmışlardır [49].

Wang ve arkadaşları $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ taneciklerinin yüzeyini poli(sitiren-*ko*-4-vinilbenzenboronik asit) ile kaplayarak merkez-kabuk yapıda mikroküreler elde etmişler ve yüzeydeki serbest boronik asit grupları sayesinde glikopeptit zenginleştirmesinde kullanılabileceğini göstermişlerdir [50].

Ceglowski ve arkadaşları poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit) yüzeyini amit bağıyla 3-aminofenilboronik asit ile fonksiyonelleştirerek diol sensörleri olarak kullanmışlardır [51].

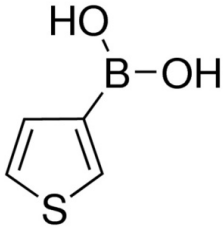
Çiftçi ve arkadaşları grafit üzerine poli(3-amiofenilboronik asit) filmleri kaplayarak florür iyonunun potansiyomerik olarak tespiti için kullanmışlardır [52].

Cromwell ve arkadaşları boronik asitlerin dinamik olarak oluşturdukları boronik ester bağlarını kullanarak kendini onaran polimer ağlar elde etmişlerdir [53].

Manesh ve arkadaşları poli(viniliden florür)/poli(aminofenilboronik asit) kompozit membran hazırlayarak glikoz sensörü olarak kullanmışlardır [54].

2.4. Poli(tiyofen-3-boronik asit)

Literatürde yer alan çalışmalarda en çok kullanılan boronik asit polimerleri poli(vinilbenzenboronik asit), poli(fenilboronik asit) ve poli(3-aminofenilboronik asit) olarak karşımıza çıkarken poli(tiyofen-3-boronik asit, PTBA)'ın oldukça az çalışıldığı görülmektedir.



Şekil 2.10. Tiyofen-3-boronik asit

PTBA ile yapılan çalışmaların literatür özeti şu şekildedir:

Yakuphanoglu ve Şenkal yaptıkları çalışmada PTBA'yı $K_2Cr_2O_7$ ile kimyasal yöntemle sentezleyerek iletkenlik ve optik özelliklerini incelemişlerdir [55]. Bir başka çalışmada Cui ve arkadaşları PTBA'yı elektrokimyasal olarak sentezleyerek H_2O_2 için sensör çalışmalarında kullanmışlardır. Yine bir başka çalışmada Niranjanmurthi ve arkadaşları tiyofen-3-boronik asidi (TBA) kimyasal yükseltgenme yöntemi ile karbon nano tüp ve $K_2Cr_2O_7$ bulunan bir ortamda polimerleştirerek PTBA-karbon nano tüp kompozitini elde ederek iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir [56]. Bir başka çalışmada, Huang ve arkadaşları TBA'yı peroksidaz enzimi ile katalizleyerek kimyasal yükseltgenme tepkimesi ile enzimatik polimerizasyon gerçekleştirmişler ve enzim-PTBA biyokompozitini elde etmişlerdir. Daha sonra bu biyokompozitleri Au elektrot yüzeyine kaplayarak H_2O_2 moleküllerinin nicel tayininde sensör olarak kullanmışlardır [57]. Yine aynı grup ürikaz enzimi ve TBA ile kompleks oluşturmuşlar ve bu kompleksi $Na_2PtCl_6(aq)$ çözeltisi içinde çözerek $Pt_{(plaka)}/Au$ elektrot yüzeyinde tepkimeye sokmuşlardır. Tepkime esnasında Na_2PtCl_6 tuzu Pt'ye indirgenirken monomeri yükseltgeyerek ürikaz-PTBA/ $Pt_{(nano)}/Pt_{(plaka)}/Au$ biyokompozitini elde ederek ürik asit için amperometrik

biyosensör hazırlamışlardır [58]. Bir başka çalışmada ise Şenel ve arkadaşları PTBA üzerine glikozoksidaz enzimini immobilize ederek glikoz tayini için amperometrik sensör üretmişlerdir [59]. Bir diğer çalışmada, Kameta ve arkadaşları PTBA'nın dioller ile birleşme/ayırma mekanizmasını kullanarak asimetric glikolipitlerin morfolojilerini ve moleküler düzenlenmelerini kontrol etmeyi başarmışlardır [60].

PTBA ile yapılan çalışmalar sadece bunlarla sınırlıdır. Bu çalışmaların hepsinde PTBA biyomedikal uygulamalarda kullanılmış ve hiç birinde PTBA'nın detaylı karakterizasyonu yer almamıştır.

2.5. Zeta Potansiyeli ve Elektrokinetik Özellikler

Zeta (ζ)-potansiyeli bir süspansiyondaki taneciklerin sahip olduğu fiziksel bir özelliktir. ζ -potansiyeli ile süspansiyonların kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir ve amaca yönelik olarak süspansiyonların bileşimi optimize edilebilir. Tanecikler ζ -potansiyel değerlerine bağlı olarak tanecikler arası çekme kuvvetlerinin etkisi ile bir araya gelerek tanecik boyutunun büyümesine neden olabilirler. Bunun sonucu olarak bu kümelenmiş tanecikler yer çekimi etkisine yenik düşerek çökelirler.

1940 yılında dört bilim insanı (Derjaguin, Verwey, Landau ve Overbeek, DVLO) bir koloidal sistemdeki tanecikler arası etkileşimleri dikkate alarak sistemin koloidal kararlılığı ile ilgili bir teori geliştirmişlerdir. Daha sonraları DVLO teorisi olarak adlandırılan bu teoriye göre koloidal sistemdeki taneciklerin kararlılığı toplam enerji fonksiyonuna (V_T) bağlıdır. Toplam enerji fonksiyonu tanecikler arası yarışmalı etkilerin toplamıdır.

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

Bu eşitlikte V_s , tanecik ile çözücü arasındaki etkileşimden kaynaklanan potansiyel, V_i ve V_ζ ise sırasıyla tanecikler arası itme ve çekme potansiyel enerjileridir. V_s değerinin V_T değerine katkısı ihmal edilecek kadar küçüktür. Bu durumda koloidal sistemdeki taneciklerin V_i ve V_ζ değerleri arasındaki denge daha baskındır.

Kolloidal sistemdeki çekme kuvvetleri tanecikler arası van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanırken, itme kuvvetleri elektriksel çift tabakadan ileri gelen elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanır. DVLO teorisine göre taneciklerin birleşmelerini itme ve çekme kuvvetlerinden kaynaklanan enerji bariyeri engeller. Taneciklerin tersinemez olarak birleşmeleri bu enerji bariyerinden daha büyük enerji ile çarpışmaları sonucu meydana gelir. Bu nedenle kolloidal sistemin kararlı olması için dispersiyon içindeki taneciklerin yüksek itme kuvvetlerine sahip olması gerekir.

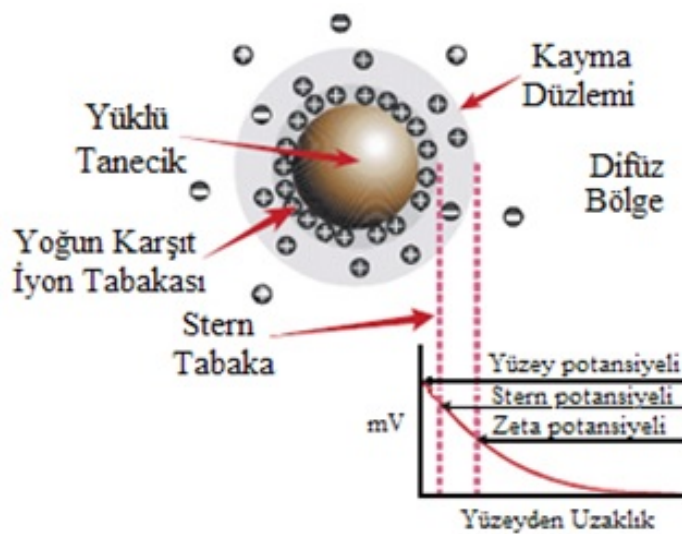
$$V_{\phi} = -A/(12\pi D^2) \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2 tanecikler arası çekme potansiyelini belirtmektedir. Burada A Hamaker sabiti D ise aralığıdır.

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

Eşitlik 2.3 tanecikler arası itme potansiyelini belirtmektedir. Burada a: tanecik yarıçapı, κ : iyonik bileşimin bir fonksiyonudur.

Süspansiyonun kararlı olması için tanecikler arası elektrostatik itme kuvvetlerinin baskın olması, bu nedenle de ζ -potansiyeli değerinin büyük olması gerekmektedir.



Şekil 2.11. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi

Taneciklerin sahip oldukları yüzey yükünün işaretine ve büyüklüğüne bağlı olarak, tanecik ve sıvı ortam ara yüzeyindeki iyon dağılımı farklılık gösterir. Ortamda bulunan tanecik ile zıt yüklü iyonların kuvvetli etkileşimi sonucu tanecik yüzeyinde bir iyon tabakası (Stern tabaka) oluşur. Yüklü tanecik ile Stern tabakanın oluşturduğu bu yapıya elektriksel çift tabaka denmektedir.

Sıvı ortamda tanecik etrafında Stern tabaka ve difüz tabaka olmak üzere iki kısım vardır. Stern tabaka iyonların tanecik yüzeyine kuvvetli bir şekil bağlanması sonucu iç kısımda yer alırken, difüz tabaka ise daha zayıf iyon etkileşimleri ile dış kısımda yer alır. Difüz tabakada iyonların ve taneciğin içerisinde kararlı bir yapı oluşturdukları kayma düzlemi denilen kuramsal bir sınır vardır. Bu sınır içindeki iyonlar tanecik ile beraber hareket etmektedir. Bu sınırdaki potansiyel (hidrodinamik kayma yüzeyi) ζ -potansiyeldir.

Kolloidal sistemin kararlılığını ζ -potansiyel değerinin büyüklüğü belirlemektedir. Eğer süspansiyon içerisindeki taneciklerin ζ -potansiyel değerleri yeteri kadar büyük ise tanecikler birbirlerini iterek bir araya gelemez. Süspansiyonun kolloidal olarak kararlı olabilmesi için ζ -potansiyel değerinin $+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$ aralığında olması gerekir.

ζ -potansiyel değeri ortamın pH değerine ve sıcaklığına, ortamdaki elektrolitin türüne ve derişimine, ortama ilave edilen yüzey aktif maddenin türüne ve miktarına bağlıdır. Sulu ortamdaki taneciklerin ζ -potansiyel değerleri ortamın pH değerinden önemli derecede etkilenir. Negatif ζ -potansiyel değerine sahip taneciklerden oluşan bir kolloidal sistem düşünülürse, ortama ilave edilen OH^- anyonlarının etkisi ile ζ -potansiyel değerleri daha negatif bir değere ulaşır. Bu kolloidal sisteme H^+ katyonları ilave edilirse tanecik yüzeylerindeki yükün nötralleşeceği bir noktaya ulaşılır. Ortama H^+ katyonları ilavesine devam edildiğinde ζ -potansiyel değerlerinin pozitif bölgeye kaydığı gözlemlenir. Bu durumda pH'ya karşı ζ -potansiyel eğrisi yüksek pH değerinde negatif bölgede iken, pH azaltıldığında ζ -potansiyeli azalarak eğri pozitif bölgeye geçer. Burada eğrinin ζ -potansiyel = 0 V değerinden geçtiği bir pH değeri gözlemlenir. Bu noktaya 'izoelektrik nokta' (İEN) denir ve bu tanecik özelliklerini belirlemede önemli bir parametredir. Bu noktada en az kararlılık oluşur.

ζ -potansiyel değeri elektriksel çift tabakanın kalınlığına (κ^{-1}) da bağlıdır. κ^{-1} değeri ise dispersiyondaki iyonik kuvvete bağlıdır. Ortamın iyonik kuvveti arttıkça çift tabaka iyice

sıkışır ve κ^{-1} değeri azalır. Ortamın iyonik şiddeti ise iyon yükü ve derişimi arttıkça artmaktadır. Sonuç olarak ortamdaki iyon türü ve derişimi ζ -potansiyel değerini etkilemektedir. Al^{3+} gibi üç değerlikli bir iyon, Na^+ gibi tek değerlikli bir iyonla göre çift tabakayı daha çok sıkıştıracağından ζ -potansiyel değerinde daha fazla düşüşe neden olacaktır.

Kolloidal sistemde bulunan iyonlar yüklü tanecik yüzeyleri ile iki şekilde etkileşebilir. Birincisi İEN 'nı hiçbir şekilde etkilemeyen spesifik olmayan iyon adsorpsiyonu, ikincisi ise İEN'nın değişmesine sebep olan spesifik iyon adsorpsiyonudur. ζ -potansiyel değerinde düşük iyon derişimlerinde bile tanecik yüzeyine spesifik iyon adsorpsiyonu sonucu büyük değişimler gözlenebilir. Dahası spesifik iyon adsorpsiyonu bazı durumlarda yüzey yükünün işaretini bile değiştirebilir. Bu tez çalışması kapsamında da hazırlanan PTBA/H₂O ve PTBA/SO dispersiyonların çeşitli ortamlardaki elektrokinetik davranışları ve bu davranışlar üzerine etki eden çeşitli faktörler araştırılmış, elde edilen sonuçlar literatür ile tartışılmıştır.

2.6. Elektoreoloji

Elektoreolojik akışkanlar (ERA) polarlanabilen taneciklerin yalıtkan bir yağ içerisinde dağıtılması ile oluşurlar ve uygulanan E altında viskozite, akma gerilimi ve kayma gerilimi gibi akış özelliklerinde oldukça büyük değişim gösterirler. Çok kısa bir süre içerisinde tersinir olarak gerçekleşen akış özelliklerindeki bu değişimler ERA'nın sıvımsı halden katımsı hale ve katımsı halden tekrar sıvımsı hale tersinir olarak ve milisaniye mertebesinde geçmesini sağlar. Mekaniksel özellikleri uygulanan E ile kontrol edilebildiği için ERA'lar sanayinin çeşitli alanlarında elektrik ve mekanik ara yüz olarak kullanılabilirler.

2.6.1. Elektoreolojik akışkanlar

Şu ana kadar homojen ve heterojen sistemlerden oluşan ERA'lar literatürde rapor edilmiştir. Heterojen ERA'larda taneciklerin çökelme probleminden dolayı endüstriyel uygulamalarda zaman içinde sorun olacağı düşünüldüğünde, homojen ERA'lar kolloidal kararlılık açısından avantajlıdır. Literatürde sıvı kristaller kullanılarak hazırlanan homojen ERA'lar rapor edilmiştir [61, 62]. Özellikle Yang ve Shine izosiyanat türevi sıvı kristalden

yüksek ER aktivite gösteren homojen süspansiyon hazırlamışlardır [63]. Ayrıca klorlanmış parafin/SO [64] ve polimerik glikol/SO [65] emülsiyon sistemlerinin de ER etkiye sahip olduklarını bulunmuştur. Homojen sıvılar çökelme sorununu ortadan kaldırmış olsa da, *E* yokken bile viskozitelerinin yüksek olması en büyük dezavantajlarıdır.

Heterojen bir ERA genel olarak polarlanabilen taneciklerin (dağılan faz) yalıtkan apolar bir sıvı (sıvı faz) içerisinde dağıtılması ile elde edilir. Bazı durumlarda polarlanmayı kolaylaştırarak ER aktiviteyi artırmak için çok az oranda su, etilen glikol veya yüzey aktif maddeler gibi katkı maddeleri de kullanılmaktadır.

Dağılan faz

ERA’larda dağılan faz olarak inorganik ve organik tanecikler kullanılabilir. Genel olarak inorganik tanecikler tuzlar, killer, ve metal oksitlerden oluşurken, organik tanecikler biyopolimerler, polimerik tuzlar ve π -konjuge iletken polimerlerden oluşmaktadır. Ancak son zamanlarda inorganik ve organik taneciklerin üstün özelliklerini bir araya getirmek amacıyla hazırlanan kompozit malzemeler oldukça yoğun olarak çalışılmaktadır.

İnorganik esaslı ERA’larda tuz kullanımı çok yaygın olmamasına rağmen literatürde bazı çalışmalar mevcuttur [66, 67]. Bu çalışmalardan özellikle mineral tuz olan boraks kullanılarak hazırlanan ERA’dan başarılı sonuçlar elde edilmiştir [68]. Killer ERA’larda özellikle ekonomik olarak ucuz olmalarından dolayı tercih edilmekte ve bu nedenle literatürde güncel bir çok çalışma yer almaktadır [69-71]. Bu çalışmalardan birinde, Güzel ve arkadaşları diamonyum tuzu ile modifiye edilmiş organo-montmorillonit taneciklerini SO içerisinde dağıtarak hazırladıkları sıvının ER aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir [72]. ER çalışmalarda metal oksitlerin kullanımı özellikle nano boyutları nedeniyle tercih edilmektedir [73, 74].

Ucuz ve polar gruplara sahip olmasından dolayı ERA’larda kullanılan en yaygın biyopolimer kitosandır [75, 76]. ERA’larda kullanılan organik tuzlara ise aljinat tuzları [77] ve metakrilat türevi polimerik tuzlar [78] örnek olarak verilebilir. ER çalışmalarında metakrilat türevi polimerlerin yanında [79] polianilin, polipirol, politiyofen, poliinden gibi iletken polimerler ve türevleri de sıklıkla kullanılmaktadır [80, 81].

ERA’larda taneciklerden beklenen özellikler genel olarak kimyasal ve fiziksel kararlılık, düşük yoğunluk, uygun iletkenlik ve iyi derecede polarlanabilirliktir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, inorganik taneciklerden, özellikle metal oksitlerden hazırlanan süspansiyonlar yüksek ER etki gösterirken, yoğunluklarının yüksek olmasından dolayı koloidal olarak kararsız olmaları, sert olmalarından dolayı aşındırıcı etki göstermeleri ve iletkenliklerinin yüksek olmasından dolayı da güç kaybına yol açmaları gibi olumsuz yönleri bulunmaktadır. Diğer taraftan polimer ise uygulanan E altında istenilen düzeyde zincir yapısı oluşturmaktadır. Her iki türün de olumlu ve olumsuz özellikleri bulunmalarından dolayı, yapılan son çalışmalar inorganik ve organik taneciklerin üstün özelliklerini bir araya getirerek ER için her açıdan istenilen düzeyde yeni malzemeler elde etmeye yoğunlaşmıştır. Bu amaçla literatürde çeşitli yapılarda blend, kompozit ve hibrit malzemelerin geliştirilmesi ve ER’ye uygun hale getirilmesi için çok sayıda güncel çalışma olmasına rağmen [82-84], ER için her açıdan mükemmel bir malzeme henüz geliştirilememiştir.

Sıvı faz

ERA’larda sıvı faz olarak çoğunlukla yalıtkan yağlar kullanılmaktadır. Genel olarak sıvı fazın özellikleri şu şekildedir [85]: a) yüksek kaynama noktası ve düşük donma noktası; b) düşük viskozite; c) düşük iletkenlik; d) yüksek yoğunluk; e) yüksek kimyasal kararlılık; f) hidrofobik karakter; g) düşük toksisite ve maliyet. Günümüze kadar sıvı faz olarak bis(2-etilhekzil ftalat), trioktil trimellitat [86], parafin ve kerosen [87] gibi çeşitli sıvılar kullanılsa da, en çok silikon yağı tercih edilmektedir.

Katkı maddesi (Promoter)

Bazı ERA’lar çok az oranda polar sıvılar içermediklerinde ER aktivite gösterememektedir [88]. Bu durumlarda ER etkiyi artırmak için su, alkol, dimetil amin, asetamid, dietil amin, gliserin ve yüzey aktif maddeler gibi polar sıvılar ERA’ların içine katılmaktadır. Bu polar sıvılar çok az oranda (%5’den az) katılması ile dağılan taneciklerin dielektrik sabitlerini çok büyük oranda artırmaktadır [87].

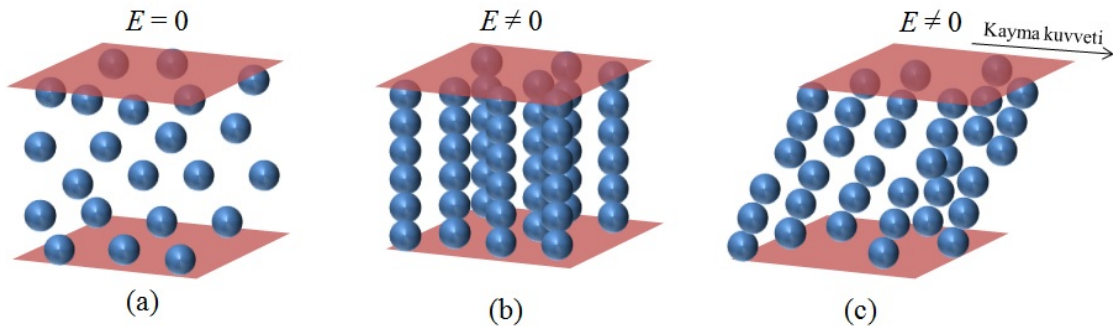
İlk zamanlarda bütün ERA’lar su içermekteydi. Ancak ortamda suyun bulunmasının uygulamalarda dar sıcaklık aralığı, yüksek akım yoğunluğu, cihaz korozyonu gibi

dezavantajları olmasından dolayı günümüzde artık susuz ERA'lar üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Susuz ERA'larda en çok kullanılan katkı maddesi yüzey aktif maddelerdir. Yüzey aktif maddeler ER tepkiye iki yönde etki etmektedir. Düşük yüzey aktif madde derişimlerinde tanecik polarizasyonunu artırarak ER etkiye katkı sağlarken, yüksek derişimlerde ER etkiyi bozmaktadır. Düşük derişimlerdeki ER'ye etki, adsorplanan yüzey aktif maddelerin tanecik yüzey iletkenliklerini artırması sonucunda gerçekleşen yüzeyler arası polarizasyondan kaynaklanmaktadır. Yüksek derişimlerdeki bozucu etki ise uygulanan E ile tanecikler arasında yüzey aktif maddece zengin bir fazın oluşmasından kaynaklanabileceği önerilmiştir [89]. Kim ve Lee alümina taneciklerine Brij 30 yüzey aktif maddesini kütlece %3 oranına kadar eklediklerinde ER etki de artma olurken, daha yüksek oranlarda eklediklerinde ER etkide azalma olduğunu gözlemlemişlerdir [88].

2.6.2. Elektoreolojik akışkanların reolojisi

ERA yapısında bulunan her bir tanecik uygulanan E ile indüktif dipol kazanması ile alan doğrultusunda birbirlerini çekerek zincir yapısı oluştururlar. Bu yapı oluşumu ile ERA'lar sıvımsı halden katımsı hale geçerler ve akmaya karşı bir direnç oluştururlar. E kaldırıldığında ise tekrar sıvımsı hale geçerler. E 'nin uygulanması ve kaldırılması ile bu geçişler milisaniyeler içerisinde olur ve bütün fiziksel ve mekaniksel özellikleri değişir. ER etki akış özelliklerindeki bu değişimler neticesinde oluşur.



Şekil 2.12. ERA'larda yapı oluşumu (a) E yokken tanecikler, (b) E uygulaması ile plakalar arası zincir yapısı oluşumu, (c) Kayma hızı ile zincir yapının bozulmaya zorlanması

Sıvıların reolojik özellikleri kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki ilişkiler ile incelenir [85]. ERA’larda uygulanan E sonucu yapı oluşması ile viskozite ve kayma gerilimi değerlerinde değişimler olur ve aralarındaki ilişki Eşitlik 2.4 ile verilir:

$$\tau = \tau_y + \eta_s \dot{\gamma}^n \quad (2.4)$$

Burada τ kayma gerilimi, τ_y akma gerilimi, η_s viskozite ve $\dot{\gamma}$ kayma hızıdır. Bir ERA için τ_y , uygulanan E ile oluşan yapının akması için uygulanması gereken minimum kuvvettir ve $\log \tau - \log \dot{\gamma}$ akış eğrisinin sıfır $\dot{\gamma}$ değerine ekstrapolasyonu ile belirlenmektedir. ERA’larda τ_y oluşumu Bingham türü bir sıvı olduklarını göstermektedir [90].

Kayma hızı ile viskozitesinde değişme olmayan sıvılar Newtonian sıvı olarak tanımlanırken, non-Newtonian sıvıların viskoziteleri uygulanan kayma hızı ile değişmektedir. Artan kayma hızı ile viskozite artıyor ise kayma kalınlaşması, azalıyor ise kayma incilmesi türünden bir davranış olarak karakterize edilirler. ERA’lar genellikle artan kayma hızı ile birlikte kayma incilmesi türünde non-Newtonian viskoz akış özelliği gösterirler.

ERA’larda düşük kayma hızı değerlerinde artan E ile kayma gerilimi ve viskozite değerlerinde artma beklenir ve bu etki pozitif ER olarak belirtilmektedir. Ancak bazı ERA’larda beklenin aksine E artışı ile viskozitelerinde düşmeler gözlenir ve buna da negatif ER etki denir. Negatif ER etki taneciklerin uygulanan E altında zincir yapısı oluşturmaları yerine elektrotlara göç etmeleri ya da kendi eksenleri etrafında dönmeleri sonucunda oluştuğu düşünülmektedir [67].

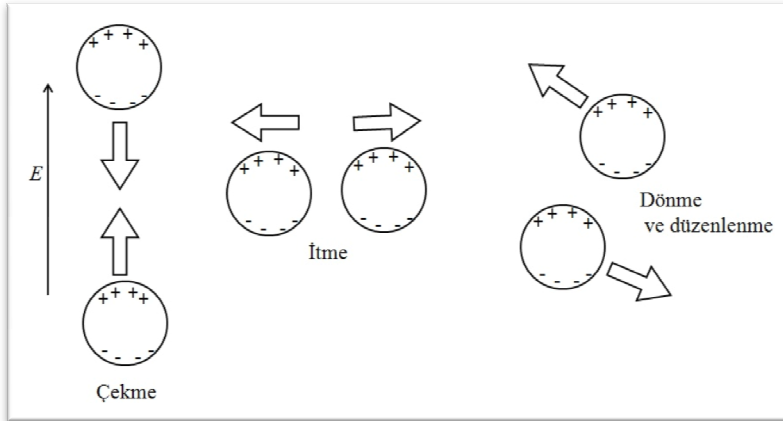
2.6.3. ER’de rol alan kuvvetler

Uygulanan E ile ERA’ların akış özelliklerini değiştirmesinde molekül içi ve moleküller arası bazı kuvvetler rol oynamaktadır. Kolloidal bir sistemde bulunan ve ER olayında rol alabilecek kuvvetleri elektrostatik, hidrodinamik, Brownian, itme, adezyon ve diğer kolloidal kuvvetler olarak sıralayabiliriz.

Elektrostatik kuvvetler

ERA'lar genellikle küresel olmayan, düzensiz ve gözenekli taneciklerin yalıtkan yağ içinde dağıtılması ile oluşan ve başka katkı maddeleri de içerebilen çok bileşenli heterojen sistemlerdir. Böylesine karmaşık bir sistemde polarizasyonun çeşitli türleri, tekdüze olmayan yük dağılımı, elektriksel çift tabaka oluşumu ve lineer olmayan dielektrik olaylar gibi kontrol edilemeyen birçok durumdan etkilenir. Bu nedenle elektrostatik kuvvetler basitleştirilmiş ve anlaşılabilir modeller kullanılarak açıklanabilir.

E 'ye maruz kalan yüksüz, izole ve sabit küre tanecikler düşünüldüğünde yapılan simülasyonlarda iki tanecik E alan doğrultusunda düzenlenirse birbirlerini çekerken, E 'ye dikey doğrultuda ve merkezleri yan yana gelecek şekilde düzenlenirlerse birbirlerini iterler. Tanecikler uygulanan E ye göre belli açıda birbirlerine yaklaştıklarında ise tanecikler alan doğrultusunda düzenlenirken kendi eksenleri etrafında dönme hareketi yaparlar (Şekil 2.11). E etkisi ile polarize olmuş tanecikler birbirlerine çok yaklaştıklarında, bir taneciğin dipol kuvveti diğer tanecik üzerine etki eder ve bu iki tanecik arasında daha kuvvetli bir elektrostatik etkileşim meydana gelir [91].



Şekil 2.13. E altında tanecik etkileşimleri [91]

Bütün ERA'lar az da olsa iletkenliğe sahiptir. Uygulanan E altında taneciklerin polarizasyonu ve birbirleri ile olan etkileşimleri dielektrik özelliklerinin yanı sıra taneciklerin ve sıvının iletkenliğine bağlıdır. Her iki fazın iletkenlikleri tanecik/sıvı ara yüzeyinde bir yük birikmesine neden olurlar. Serbest yüklerin yüzeye göç etmesi sonucu olan bu yük birikmesine 'yüzeyler arası polarizasyon (interfacial polarizaiton)'

denmektedir. Doğru akım kullanılarak E uygulandığında hareketli yüklerin ara yüzde birikmesi tam olarak gerçekleşir ve bu nedenle tanecik polarizasyonunu büyük ölçüde iletkenlik belirler. Ancak yüksek frekansta alternatif akım kullanılarak E uygulandığında hareketli yükler yüzeye göç için yeteri kadar zaman bulamaz ve yüzeyler arası polarizasyon gerçekleşmez. Bu durumda polarizasyon sadece dielektrik özelliklerden kaynaklanır. Orta şiddette frekans uygulandığında ise hem iletkenliğin hem de dielektriğin polarizasyon üzerinde etkisi vardır [91].

Hidrodinamik kuvvetler

Bir sıvıda viskoz kuvvetlerin mi hidrodinamik kuvvetlerin mi baskın olduğu Reynolds sayısı (Re) ile belirlenir.

$$Re = \rho d^2 \dot{\gamma} / \eta \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte, ρ : sıvı yoğunluğu, d : tanecik çapı, $\dot{\gamma}$: kayma hızı, η : viskozitedir.

$Re < 1$ olduğunda sistemlerde viskoz kuvvetler baskındır. Hidrodinamik kuvvetleri belirleyen parametrelerin ERA'lar için çok uç değerlere sahip olduğu düşünüldüğünde ve sıvının yoğunluğu $\rho = 10^3 \text{ kgm}^{-3}$, sıvının viskozitesi $\eta = 0,01 \text{ Pa s}$, tanecik çapı $d = 10^{-4} \text{ m}$ ve kayma hızı $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ değerlerine sahip olduğu var sayıldığında bile $Re = 1$ olmaktadır. $Re \ll 1$ olduğu durumlarda tanecik yüzeyine hidrodinamik kuvvetlerin etkisi ihmal edilecek kadar küçüktür. Sonuç olarak ERA'lar için Re değeri çok küçük olacağından hidrodinamik kuvvetler ihmal edilmektedir [91].

Brown kuvvetleri

Brown kuvvetleri sıvı faz taneciklerin sahip olduğu dinamik kuvvetleri etkileyebilir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda sıvı faz moleküllerinin termal hareketleri taneciklerin sahip olduğu momentumu değiştirebilir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda taneciklerin artan Brown hareketleri tanecikler arası kuvvetleri azaltıcı yönde bir etkiye sahip olabilir.

İtme kuvvetleri

Dispersiyonlardaki itme kuvvetleri tanecikler birbirlerine çok yakın olduğu durumlarda ortaya çıkmaktadır. ER etkinin azalmasına neden olabilecek bu etkileşimler Born itme kuvvetleri, solvasyon kuvvetleri ve sterik kuvvetlerdir.

Diğer kolloidal kuvvetler

Dispersiyonlarda söz konusu olabilecek diğer kolloidal etkileşimler van der Waals çekme ve DLVO elektrostatik itme kuvvetleridir. ERA'lar için van der Waals kuvvetlerinin daha etkin bir rol olduğu düşünülmektedir. Bu etkileşim taneciklerin bir araya gelmesini kolaylaştırdığı için kolloidal kararlılığa olumsuz etkileyip E uygulanmadığında bile akma geriliminin oluşmasına neden olabilir.

Adezyon kuvvetleri

ERA'larda tanecikler ile yalıtkan yağın elektriksel özelliklerinin yanı sıra ortama promoter olarak ilave edilen su ve yüzey aktif maddeler de tanecikler arası köprü oluşturarak ER özelliklere etki edebilir [92]. Bu etki su ya da yüzey aktif maddenin yüzey gerilimi ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca temas alanında oluşan köprü yoğunluğu, dolayısıyla su ya da yüzey aktif madde miktarı ve tanecik boyutu da etkin parametrelerdir. Ayrıca bu kuvvetlerin büyüklüğü uygulanan E değerine bağlıdır ve E arttıkça adezyon kuvvetleri de artmaktadır. Köprüden kaynaklanan adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünün ($F_{köprü}$) su ya da yüzey aktif madde miktarı, tanecik boyutu, E ve yüzey gerilimine bağlı olduğu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir [91]:

$$F_{köprü} \sim 4\pi ES^{3/2}r^{5/2}\gamma(\epsilon/A)^{1/2} \quad (2.6)$$

Burada, S :tanecik hacmi başına düşen su (yüzey aktif madde) hacmi, ϵ :dielektrik sabiti, A : tanecik, su (yüzey aktif madde) ve ortam arasındaki Hamaker sabitidir.

Sonuç olarak, ER süspansiyonların yapısı ve reolojik özellikleri, yukarıda bahsedilen bütün bu kuvvetlerin yarışmalı olarak etki etmesi sonucu ortaya çıkar. Tanecikler arası bu

etkileşim kuvvetleri dikkate alınarak ER olayının oluşumu için farklı mekanizmalar önerilmiş olup, bu tez kapsamı içinde çalışılan PTBA/SO sistemi için de tartışılmıştır. Önerilen mekanizmalar kronolojik olarak aşağıda açıklanmıştır.

2.6.4. ER olayını açıklamak için önerilen modeller

Fibrilasyon modeli

İlk olarak 1948 yılında Winslow ER süspansiyonlarda taneciklerin ipliksi bir yapı oluşturduğunu gözlemlemiş ve fibrilasyon modelini önermiştir. Bu modelde taneciklerin uygulanan E altında polarlandığı ve bir dipol oluşturarak E doğrultusunda düzenlendiği düşünülür. Bu şekilde tanecikler arası etkileşimin artması sonucu ER etki ortaya çıkmaktadır. Tanecikler farklı oranda polarlanma ve iyon adsorpsiyonu sonucu net bir yüke sahip olabilir. Bu yükler sayesinde ortaya çıkan elektroforetik etki taneciklerin ipliksi yapı oluşturmalarını kolaylaştırabilir [87].

Elektriksel çift tabaka modeli

Klass ve arkadaşları çok kısa süre içerisinde oluşan ER etkinin, yavaş bir süreç olan fibrilasyon oluşumu ile açıklanamayacağını düşünmüşler ve burada su moleküllerinin önemli bir rol almış olabileceğini düşünmüşlerdir. ER süspansiyonunda su bulunması halinde her bir taneciğin etrafında oluşacak elektriksel çift tabaka polarize olarak yönlenebilir. Yan yana bulunan yönlendirilmiş elektriksel çift tabakalar birbirleri ile örtüşerek elektrostatik itme kuvveti oluşturarak ER etkinin oluşmasına neden olabilirler. Su, frekans ve sıcaklığın ER olaya olan etkisini açıklayan daha detaylı elektriksel çift tabaka modelleri geliştirilmiştir. Bu modele göre yük taşıyıcı gruplar sadece difüz tabakada hareket ettiğinde ER etkiyi artırırken, yük taşıyıcılar tanecikler arasında geçiş yaparsa ER etkiyi zayıflatır [93]. Bu model her ne kadar su varlığında elektriksel çift tabaka örtüşmesi ile tanecikler arası etkileşim olabileceğini gösterse de, reolojik özelliklerde birkaç kat artışın nasıl gerçekleştiğini açıklayamamaktadır.

Su/Yüzey aktif madde köprü modeli

Stangroom tarafından önerilen bu modele göre, gözenekli tanecikler içinde hapsolmuş su moleküllerinden iler gelen iyonlar, uygulanan E altında gözeneklerinden geçerek tanecikler arasında göç eder. Bunun sonucunda tanecikler arası su köprüsü oluşarak birleştirici etki yapar. Bu köprü suyun yüzey geriliminden dolayı oldukça kuvvetlidir. Bu modele göre iyi bir ER sıvı şu özelliklere sahip olmalıdır [94]:

- a) Sıvı ortam hidrofilik olmalıdır
- b) Katı tanecikler gözenekli ve su tutma özelliğine sahip olmalıdır.
- c) ER etkiyi tanecik yüzeyindeki su miktarı belirlemelidir.

Buna benzer olarak Kim de yüzey aktif madde köprü modelini önermiştir [89].

Polarizasyon modeli

1985 yılında susuz ER sıvıların geliştirilmesi ile hem elektriksel çift tabaka hem de su köprüsü modeli geçerliliğini yitirmiş ve fibrilasyon modeli tekrar gündeme gelmiştir. Fibrilasyon modelini daha detaylı açıklamak için zincir yapısını oluşturan tanecikler arası elektrostatik polarizasyon kuvvetleri üzerinde durulmuş ve bazı yaklaşımlarla birçok hesaplama yapılmıştır. Polarizasyon modeli ile dielektrik özellikler, tanecik hacim kesri, elektrik alan kuvveti gibi parametrelerin reolojik özellikler üzerine etkileri incelenmiş ve elektrostatik kuvvet Eşitlik 2.7 ile ifade edilmiştir [87]:

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

Bu eşitlikte, F : Elektrostatik kuvvet, f : $(g-1)/(g+2)$, $g = \epsilon_p/\epsilon_m$, ϵ_p : taneciklerin dielektrik saibiti, ϵ_m : sıvı ortamın dielektrik sabiti, k : bir sabit, S : tanecik mikro yapısı ile ilgili faktördür ve E = uygulanan elektrik alandır.

İletkenlik modeli

Birçok sınırlama ile geliştirilen polarizasyon modeli bazı süspansiyonlarda gözlenen negatif ER etkiyi de açıklayamamaktadır. Atten ve Foulc süspansiyonlarda E altında tanecik ile ortam arasındaki dielektrik sabiti farkından ziyade iletkenlik farkının daha etkin bir faktör olduğunu düşünmüşler ve ER etkinin tanecik iletkenliği/sıvı iletkenliği (σ_t/σ_s) oranının belirlediği iletkenlik modelini ileri sürmüşlerdir. Bu modele göre $\sigma_t > \sigma_s$ ise pozitif ER, $\sigma_t < \sigma_s$ ise negatif ER etki beklenebilir [95]. Bu model, polarizasyon modelinin açıklayamadığı ER olaylarını açıklayabilmektedir. Ancak literatürde bu modele uymayan deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Trlica ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada iletkenliği $5,8 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ olan magnezyum hidroksit taneciklerin iletkenliği 1×10^{-14} olan polimetilfenilsiloksan içerisinde dağıtılması ile elde edilen süspansiyonda negatif ER etki tespit etmişleridir [96]. Çetin ve arkadaşları tarafında yapılan bir başka çalışmada ise poliinden/kolemanit kompoziti ve silikon yağı ile hazırlanan dispersiyonlarda yine negatif ER etki gözlemlenmiştir [67]. Ayrıca bu model sadece tanecikler arası etkileşimleri dikkate alıp, E uygulandığında mikro yapıda meydana gelen değişimleri göz ardı ettiğinden, ER tepki süresi gibi dinamik olayları açıklayamamaktadır.

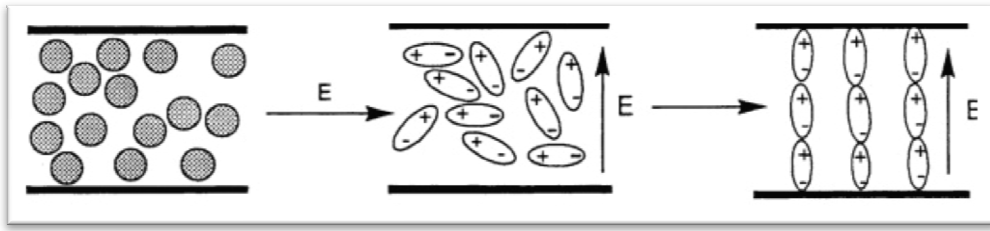
ER olayı dinamik bir olay olduğundan, polarizasyon ve iletkenlik modellerinin en büyük eksikliği sadece statik durumları açılama yönelik olmalarıdır. Khusid ve Acrivos ER'de meydana gelen dinamik olayları dikkate alarak iletkenliğin E altındaki taneciklerin hem bir araya gelmeleri hem de yüzeyler arası polarizasyonları üzerine etkisini incelemiştir. Bu çalışma ile ER olayını açıklamaya çalışan en gerçekçi model olmasına rağmen deneysel sonuçlar ile uyuşmamaktadır [97].

Yüzeyler arası polarizasyon ve iletkenlik modelleri esas alınarak başka modeller de geliştirilmesine rağmen [98, 99], hiç biri ER olayı tam olarak açılacak bir model ortaya koyamamıştır.

Dielektrik kayıp modeli

Hao ve arkadaşları E altındaki taneciklerin uğradığı iki dinamik olayı temel alarak dielektrik kayıp modelini önermişlerdir. Dinamik olaylardan birincisi dielektrik sabitinin baskın olduğu taneciklerin polarizasyondur. Bunu takip eden ikinci olay ise polarize olmuş

taneciklerin uygulanan E doğrultusunda dizilmeleri gibi düzenlenme hareketleri yapmalarıdır ve bu olaylar taneciklerin dielektrik kaybı ile gerçekleşmektedir. Bu ikinci olay ER aktif tanecikleri ER aktif olamayan taneciklerden ayıran en önemli özelliktir. Diğer bir ifadeyle her tanecik E altında polarizlenebilir ancak ER aktif olanlar yeniden düzenlenerek elektrotlar arası ipliksi yapı oluşturabilirler. ER aktif taneciklerin sahip olduğu bu özellik dielektrik kayıp tanjantlarının büyük olmasından ve yüzeylerinde büyük bir yük yoğunluğu oluşmasından kaynaklanmaktadır. ER aktif olmayan taneciklerin ise dielektrik kayıpları düşük olduğundan yüzeylerinde yeteri kadar yük oluşmamaktadır.



Şekil 2.14. Dielektrik kayıp modeline göre taneciklerin zincir yapısı oluşması [87]

ER aktiviteyi ifade eden parametrelerden biri olan akma gerilimi (τ_y), E uygulandığında taneciklerin dizilerek elektrotlar arasında oluşturdukları zincir yapının yıkılması için gerekli olan minimum kuvvettir. Hao ve arkadaşları dielektrik kayıp modelinden yola çıkarak ve ER etkinin sadece yüzeyler arası polarizasyondan ileri geldiğini varsayarak τ_y değerini dielektrik sabiti, E , sıcaklık, hacim kesri değerlerine bağlayan aşağıdaki eşitliği geliştirmişlerdir [100]:

$$\tau_y = \frac{126\phi^2 E^2}{4\pi(1-\phi) - 18\phi} x$$

$$\left\{ -\frac{3\varepsilon_{sm}(\xi^2 + \xi - 2)}{(2+\xi)^3} + \frac{2\beta_m T(\xi^2 - 1,5\xi - 1)(\varepsilon_{sm}^2 + \varepsilon_{sm} - 2)}{(2+\xi)^3} + \frac{T\beta_p p(\xi - 4)(\varepsilon_{sm} \xi + 2)^2}{(2+\xi)^3} \right\} \quad (2.8)$$

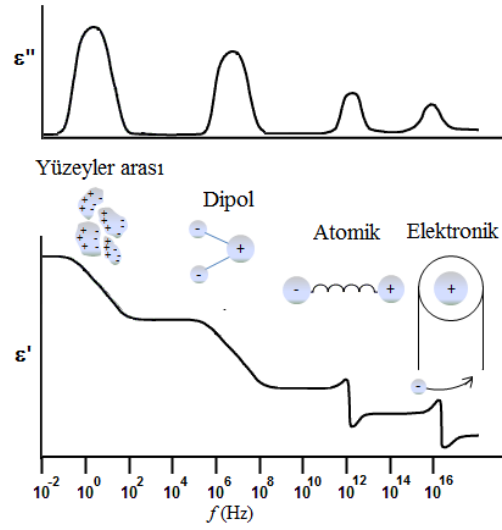
Bu eşitlikte; β_m ve β_p sırasıyla sıvı ortamın ve taneciğin doğrusal genleşme katsayısı; ε_{sm} ve ε_{sp} sırasıyla sıvı ortamın ve taneciklerin statik dielektrik sabiti; $\xi = \varepsilon_{sp}/\varepsilon_{sm}$; $p = [(n-1)p_s - (n+2)p_\infty]$; n bir sabit; $p_s = (\varepsilon_{sp} - 1)/(\varepsilon_{sp} + 2)$; $p_\infty = (\varepsilon_{op} - 1)/(\varepsilon_{op} + 2)$; ve ϕ : tanecik hacim kesridir.

Eşitlik 2.8'e göre τ_y değeri E^2 , tanecik hacim kesri ve sıvı ortamın dielektrik sabiti ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Ayrıca p değeri pozitif olduğunda τ_y değeri ξ değeri ile

doğrusal olarak artmaktadır. p değerinin pozitif olması için ise taneciklerin dielektrik kayıp tanjantının 0,1'den büyük olması gerekir. Eşitlik 2.8'e göre τ_y üzerine etki eden bir diğer faktör ise tanecik hacim kesridir ve artan tanecik hacim kesri ile τ_y değerinin de artması beklenmektedir. Ancak belli bir hacim kesri değerinden sonra τ_y değerindeki artış oranı çok daha fazla olabileceğinden ERA'lar için kritik bir hacim kesri değerinden bahsetmek mümkündür [87]. Eşitlik 2.8'den çıkarılabilecek bir diğer sonuç ise $\epsilon_{sp}/\epsilon_{sm}$ oranının artması ile τ_y değerinde artış beklenebileceğidir. Ancak taneciklerin diğer fiziksel özellikleri de önemli olduğundan, iyi bir ER etki için ϵ değeri tek başına yeterli bir nicelik değildir ve ϵ değeri büyük olan her sistemden iyi bir ER etki beklenmemelidir. Eşitlik 2.8'den ER etkiye sıcaklık, tanecik iletkenliği, frekans, polarizasyon hızı gibi parametrelerin de etkileri açıklanabilir. Sonuç olarak dielektrik kayıp modelinden yola çıkılarak elde edilen Eşitlik 2.8, ER olayını bir çok yönden açıklamaktadır ve iyi bir ERA tasarlamak için kullanılabilir. Bu modellerden PTBA/SO sistemi için uygun olan da sonuçlar ve tartışma kısmında tartışılmıştır.

2.7. Dielektrik Özellikler

ER olayının oluşmasında uygulanan E ile taneciklerin polarlanma derecesi ve süresi önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle ERA'yı taneciklerin ve sıvının dielektrik özellikleri oldukça önem arz etmektedir. Tanecikler E uygulandıklarında yüzeyler arası (Maxwell-Wagner), dipol (Debye), atomik ve elektronik polarizasyonlar olmak üzere dört farklı polarlanma gösterirler. Bunlardan yüzeyler arası ve Debye polarizasyonu yavaş polarizasyon olarak bilinmektedir ve ER etkinin oluşmasında bu polarizasyonların rol aldığı düşünülmektedir [101].



Şekil 2.15. Yüzeyler arası, dipol, atomik ve elektronik polarizasyonlar ve f ile ϵ' ve ϵ'' değerlerinin değişimi

E altındaki taneciklerin polarizasyon hızı zincir yapının oluşmasında oldukça önemlidir. Çok yüksek polarizasyon hızı oluşan yapının korunmasını önlemektedir. Yapılan deneysel ve teorik çalışmalarda, durulma frekansının $100\text{-}10^5$ Hz aralığında olduğu polarizasyonların ER için uygun olduğu sonucuna varılmıştır [102]. Durulma frekansı, dielektrik kayıp faktörünün maksimum yaparak bir pik verdiği frekans değeri olarak tanımlanmaktadır [103].

Kompleks dielektrik sabitinin (ϵ^*) gerçek kısım (ϵ') ve sanal kısım (ϵ'') olmak üzere iki bileşeni vardır [84].

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.9)$$

ϵ' değeri taneciklerin polarlanabilirliklerini ile ilişkilidir ve kuvvetli bir polarizasyon için düşük frekanstaki ϵ' değeri ile yüksek frekanstaki ϵ' değeri arasındaki farkın ($\Delta\epsilon'$) büyük olması gerekmektedir.

ϵ'' ise polarizasyon süresi ile ilgilidir ve şu eşitlik ile ifade edilir:

$$\lambda = 1/(2\pi f_{\max}) \quad (2.10)$$

Burada $f_{\max}$, ε'' spektrumunda oluşan pike karşılık gelen frekans değeridir. ER için uygun bir tepki süresi oluşması için $f_{\max}$ değerinin $100-10^5$ Hz frekans aralığında olması istenir. Özet olarak iyi bir ER etki için λ değerinin küçük ve $\Delta\varepsilon'$ değerinin ise büyük olması beklenir. Tez çalışması kapsamında çalışılan PTBA/SO/Triton-X sistemi için de dielektrik özellikler belirlenmiş, taneciklerin polarlanabilirliği ve durulma süreleri tartışılmıştır.

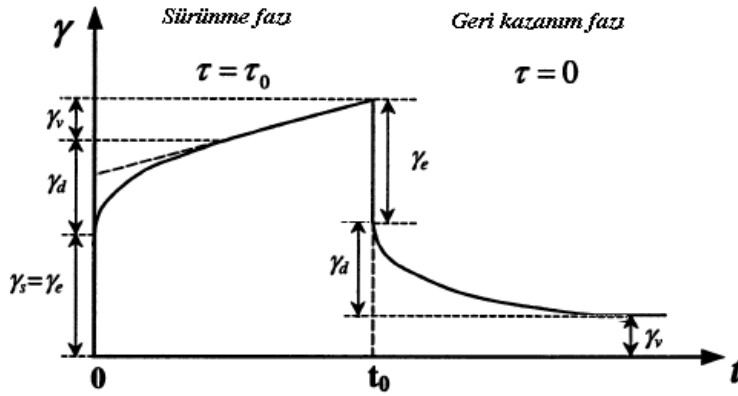
2.6. Sürünme Testleri

Viskoelastik malzemelerde sabit sıcaklıkta ve sabit gerilim altında meydana gelen deformasyonlar ve gerilim kaldırıldığında bu deformasyonların geri kazanım oranları sürünme testi ile belirlenir. Sürünme testinde viskoelastik malzemeler sürünme ve sürünme-geri kazanım fazı olmak üzere iki faz ile karakterize edilir. Sürünme fazında, uygulanan sabit gerilim (τ_0) altında ve zamana bağlı olarak viskoelastik malzemelerin geriniminde (γ) artış gözlenir. Geri kazanım fazında ise uygulanan τ_0 kaldırılarak malzemede meydana gelen bazı deformasyonların zamanla geri kazanılıp kazanılamadığı incelenir.

Sürünme fazı: Bir malzeme belli bir süre (t_0) sabit gerilime maruz kaldığında, yapıda zamana bağlı olarak oluşan sürünme gerinimi (γ_c) şu şekilde ifade edilir:

$$\gamma_c(t) = \gamma_s(t) + \gamma_d(t) + \gamma_v(t) \quad (2.11)$$

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



Şekil 2.16. Sabit gerilim altında lineer viskoelastik malzemelerin sürünme ve sürünme-geri kazanım davranışları; zamanla gerinimdeki değişim

Şekil 2.16'daki gerinim eğrisindeki birinci bileşen γ_s , malzemenin elastiklik özelliğini temsil etmektedir ve tersinirdir. Geri kazanım fazında τ_0 kaldırıldığında malzemede oluşan γ_s hemen kaybolur ve γ_e ile temsil edilir. İkinci bileşen γ_d , geciken elastik gerinimi ifade etmektedir. γ_d değeri zamanla azalan bir eğilim gösterir ve tamamen geri kazanımı zaman gerektirir. Üçüncü bileşen γ_v , malzemede gözlenen viskoz akıştır. Gerinimin tersinmez bileşeni olan γ_v zamanla lineer olarak artış gösterir.

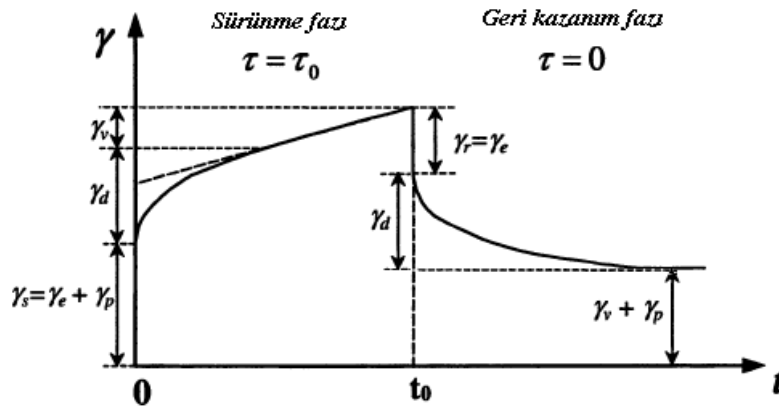
Geri kazanım fazı: Sürünme testinde malzeme üzerine uygulanan τ_0 kaldırıldığında anlık elastik tepki (γ_e) hemen geri kazanılırken, geciken elastik tepkinin (γ_d) geri kazanımı zaman içinde kademeli olarak gerçekleşir. Bu nedenle zamana bağlı geri kazanılan gerinim $\gamma_R(t)$ Eşitlik 2.12'deki gibi gösterilir,

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

Lineer viskoelastik malzemelerde sürünme-geri kazanım fazında τ_0 kaldırıldığında γ_s tamamen geri kazanılır ($\gamma_s = \gamma_e$) (Şekil 2.16). Ancak lineer olmayan viskoelastik malzemelerde γ_s , elastik (γ_e) bileşen ve plastik (γ_p) bileşeni de içerdiğinden ($\gamma_s = \gamma_e + \gamma_p$), $\gamma_r = \gamma_e$ olmaktadır (Şekil 2.17). Sürünme-geri kazanım fazında τ_0 kaldırıldıkda viskoz (γ_v) ve plastik deformasyonlar (γ_p) geri kazanılamaz. Ayrıca hem lineer hem de lineer olmayan viskoelastik malzemelerde sürünme-geri kazanım fazında zamanla geri kazanılabilir

gerinim (γ_R), elastik geri kazanıma da eşit olan anlık bileşen (γ_r) ve zamana bağlı bileşenlerden (γ_d) oluşmaktadır [104]. Bu durumda malzemede meydana gelen gerinimin zamanla kazanılabilen kısmı Eşitlik 2.13 ile gösterilir:

$$\gamma_R = \gamma_e + \gamma_d \quad (2.13)$$

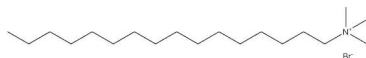
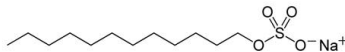
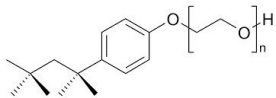


Şekil 2.17. Sabit gerilim altında lineer olmayan viskoelastik malzemelerin sürünme ve sürünme-geri kazanım davranışları; zamanla gerinimdeki değişim

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

<u>Kimyasal Maddeler ve Özellikleri</u>	<u>Üretici Firma</u>
Tiyofen-3-boronik asit ($C_4H_5BO_2S$, $\geq\%95$, EN: 164-169 °C)	Aldrich
Amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$)	Sigma-Aldrich
NaOH ($\geq\%98$)	Sigma-Aldrich
NaCl ($\geq\%99,5$, e.n.: 801°C)	Sigma-Aldrich
BaCl ₂ ($\%99,9$, e.n.: 963°C, $d=3.856$ g/mL)	Sigma-Aldrich
AlCl ₃ ($\%99,9$, e.n.: 190°C)	Sigma-Aldrich
Na ₂ SO ₄ ($\geq\%99$, e.n.: 884°C, $d=2,68$ g/mL)	Sigma-Aldrich
Setiltrimetilamonyum bromür [$(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, $>\%99$, e.n.: 248-251°C] 	Merck
Sodyum dodesil sülfat ($CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$, $\%90$, e.n.: 204-207°C) 	Merck
Triton X-100 (Polietilen glikol tert-oktilpenil eter, t-Oct-C ₆ H ₄ -(OCH ₂ CH ₂) _n OH, n= 9-10) 	Fluka
Silikon yağı ($[-Si(CH_3)_2O-]_n$, $\eta=1$ Pa s, $d=0,967$ g/mL)	Aldrich

3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.2.1. Vakum etüvü

Sentezlenen PTBA örneği Memmert Model (Almanya) vakum etüvünde kurutuldu.

3.2.2. Element analizi

Örneklerin element analizleri LECO CHNS-932 (ABD) elemental analiz cihazı kullanılarak yapıldı (Merkez Laboratuvarı, ODTÜ).

3.2.3. ATR-FTIR spektrometresi

Örneklerin ATR-FTIR spektrumları 4 cm^{-1} ayırıcılıkta 32 kez tarama yaptırılarak $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında Bruker Vertex80 Model ATR-Fourier Transform Infrared Spektrometresi (MA, ABD) kullanılarak doğrudan alındı (Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi).

3.2.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Örnek yüzeylerin kimyasal analizi SPECS-ESCA marka (Merkez Laboratuvarı, ODTÜ.) XPS sistemi ile Mg K α uyarılması ($h\nu = 1245\text{ eV}$) kullanılarak 10^{-9} torr yüksek vakumda yapıldı.

3.2.5. ^{11}B -NMR spektroskopisi

Örnekler aseton- d_6 (CD_3COCD_3) içinde çözünerek quartz NMR tüplerine alındı ve ^{11}B -NMR spektrumları Agilent marka DD2 600 MHz Premium Compact NMR 600/54 ASC model spektrometre ile kaydedildi (Namık Tanık Araştırma Laboratuvarı, Çankırı Karatekin Üniversitesi).

3.2.6. X-ışını kırınımı (XRD)

Asetonda çözülerek film haline getirilmiş PTBA örneklerin GNR APD 2000 PRO model (İtalya) X-ışınları kırınımı cihazı ile dalga boyu $\lambda = 0,15406\text{ nm}$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışınlarının birinci mertebeden kırınım açıları ölçülerek XRD desenleri belirlendi (Radyasyon kaynağı tüp voltajı 40 kV, tüp akımı 40 mA, tarama hızı $0,6^\circ\text{s}^{-1}$ ve tarama aralığı $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$) (Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi).

3.2.7. Termogravimetrik analiz (TGA)

Örneklerin ısısal bozunmaları ve kütle kayıpları, $N_{2(g)}$ atmosferinde, $10\text{ }^{\circ}\text{C dakika}^{-1}$ ısıtma hızında, $30\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, TA Instruments marka TGA Q-500 model (ABD) termal analiz cihazı ile incelendi (UNAM, Bilkent Üniversitesi).

3.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Örnekler Sputter Coater cihazında altın ile kaplandıktan sonra, FEI marka Nova Nanosem 430 model (Bilkent Üniversitesi, UNAM) SEM cihazı ile mikrografları incelendi.

3.2.9. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Örnekler su içinde dağıtılarak, ultrasonik banyoda 10 dakika bekletildi. Ardından mikropipet yardımı ile örneklerden $2\text{ }\mu\text{L}$ alınarak karbon kaplı grid üzerine damlatıldı ve kurumaya bırakıldı. Daha sonra FEI marka Tecnai G2F30 model (Bilkent Üniversitesi, UNAM) TEM cihazı ile çeşitli büyütmelede görüntüleri alındı.

3.2.10. Pellet hazırlama

Islanabilirlik, görünür yoğunluk ve iletkenlik ölçümleri için örnekler belli bir kütlede tartıldı ve 5 ton cm^{-2} basınç altında sıkıştırılarak $1,3\text{ cm}$ çapında silindirik pelletler haline getirildi. Pellet kalınlığı Mitotoyo dijital kumpas (Series 530, Japonya) ile ölçüldü ve ölçümler yapılana kadar desikatörde muhafaza edildi.

3.2.11. Islanabilirlik ölçümleri

Pellet haline getirilmiş örneklerin su temas açısı ölçümleri flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 model (Almanya) otomatik ganiometre ile numunelerin yüzeylerine $10\text{ }\mu\text{L}$ su damlatılarak gerçekleştirilip, su temas açıları DSA3 paket program (Olympus Micro DP70 Ver.01.02) yardımıyla belirlendi. Ölçümler her bir örneğin farklı noktalarından en az 5 kez yapıldı ve ortalama değer hesaplandı.

3.2.12. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Pellet haline getirilmiş örneklerin yüzey pürüzlülüğü Nanomagnetics Instruments (U.K.) marka yüksek performanslı AFM (HPAFM) cihazı ile belirlendi (Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi).

3.2.13. Görünür yoğunluk ölçümleri

Pellet haline getirilmiş olan numunenin görünür yoğunluğu, kütlesi ve hacmi belirlenerek hesaplandı. Silindirin hacmini veren $V = \pi r^2 h$ formülünden pelletin hacmi $g\text{ cm}^{-3}$ cinsinden hesaplandı. Sonra pellet tartılarak kütlesi (m) belirlendi ve $d = m/V$ formülü kullanılarak örneğin görünür yoğunluğu hesaplandı.

3.2.14. İletkenlik ölçümleri

Pellet haline getirilen örneklerin iletkenlik değerleri, FPP-460A model dört nokta iletkenlik ölçer cihazı (Entek-Elektronik, Ankara) ile Van der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniği kullanılarak tespit edildi. Pellet haline getirilmiş olan numunelerin dc dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı ile cihazın yazılımı kullanılarak örneklerin kalınlık değerleri tanımlanıp oda sıcaklığında iletkenlikleri ölçüldü. Ölçümler örneklerin farklı noktalarından en az 5 kez tekrarlandı ve ortalama iletkenlik değerleri Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplandı:

$$\sigma = \frac{1}{\frac{\pi}{\ln 2} dk \frac{V}{I}} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte; σ : İletkenlik ($S\text{ cm}^{-1}$); d : Numunenin kalınlığı; I : Numuneden geçen akım ve V : Numuneye uygulanan potansiyeli ve k : orantı sabitidir ($k = 0,01$).

3.2.15. Dinamik ışık saçılımı (DLS)

Taneciklerin ortalama hidrodinamik çapları He-Ne lazer ışık (633 nm) kaynağına sahip Malvern Nano-ZS (İngiltere) cihazı ile dinamik ışık saçılım modunda deiyonize su içinde derişimi 0,01g/L olacak şekilde hazırlanan dispersiyon ile gerçekleştirildi.

3.2.16. Manyetik duyarlılık ölçümü

Numunelerin gram başına manyetik duyarlılık (X_g) ölçümleri Sherwood Scientific, MKI Model (UK) Gouy terazisi ile 18°C sıcaklıkta yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyrex tüp içerisine yüksekliği 1,5 cm'den az olmayacak şekilde konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm haznesine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı. Gram başına manyetik duyarlılık değerleri Eşitlik 3.2'den hesaplandı.

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

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

Gram manyetik duyarlılık değerinden etkim manyetik moment Eşitlik 3.3 ve 3.4 kullanılarak hesaplandı.

$$X_M = M_A X_g \quad (3.3)$$

$$\mu_{etkin} = 2,83 \sqrt{X_M T} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte; X_M : molar manyetik duyarlılık; M_A : molekül ağırlığı; μ_{etkin} : etkin manyetik moment; T : sıcaklık.

3.2.17. Zeta (ζ)-potansiyeli ölçümleri

Sulu ortamda yapılan ölçümler

Numunelerin ζ -potansiyeli ölçümleri Lazer Doppler Elektroforez tekniği ile çalışan Malvern Nano-ZS marka zeta-potansiyeli-tanecik boyutu ölçüm cihazı ile taneciklerin elektrik alanda hareket hızı (elektroforetik mobilitesi) Eşitlik 3.5 yardımıyla hesaplandı.

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

Bu eşitlikte; U = Mobilite, V = Hız, E = Elektrik alandır

Belirlenen elektroforetik mobilite Henry denklemi (Eşitlik 3.6) ile ζ -potansiyeline çevrildi.

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

Bu eşitlikte: U_E : elektroforetik mobilite, ε : dielektrik sabiti, $f(ka)$: Henry fonksiyonu, η : ortamın viskozitesidir.

ζ -potansiyeli ölçümleri için belirli miktarlarda örneklerden alınıp bir seri derişimdeki elektrolitler (NaCl , BaCl_2 , AlCl_3 , Na_2SO_4) içinde dağıtılarak $0,01 \text{ g L}^{-1}$ derişimde dispersiyonlar hazırlandı. Hazırlanan kolloidal dispersiyonlar yarım saat ultrasonik banyoda ve ardından iyonik denge sağlanması için de ölçümlerden önce en az 2 saat oda koşullarında bekletildi. Hazırlanan bu dispersiyonların ζ -potansiyelleri üzerine pH'nın etkisi sabit sıcaklıkta incelendi. Dispersiyonların pH ayarlamaları ototitrator (MPT-2) yardımı ile 10^{-1} M ve 10^{-2} M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ve 10^{-1} M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ stok çözeltileri kullanılarak sabit sıcaklıkta otomatik olarak gerçekleştirildi. Her bir ölçüm için 100 veri cihaz tarafından toplandı ve en az üç kez ölçüm tekrarlanıp toplanan verilerden ortalama ζ -potansiyeli sonuçları verildi. Yüzey aktif maddelerin etkisi için 1000 ppm derişimde stok katyonik (setiltrimetilamonyum bromür, CTAB), anyonik (sodyumdodesilsülfat, SDS) ve non-iyonik (Triton-X 100) yüzey aktif madde çözeltileri kullanıldı ve 1 mM NaCl içinde $0,01 \text{ g L}^{-1}$ derişimde hazırlanan dispersiyonlara ototitrator yardımı ile ilave edildi ve ζ -potansiyelleri ölçüldü. Sıcaklığın ζ -potansiyeline etkisini araştırmak için de yine 1 mM NaCl içinde $0,01 \text{ g L}^{-1}$ derişimde hazırlanan örnekler kullanıldı.

Susuz ortamda yapılan ölçümler

Dielektrik, elektoreolojik ve titreşim sönümleme deneyleri SO içinde gerçekleştirileceği için numunelerin SO ($\eta = 4,57 \times 10^{-3}$ Pa s) içinde hazırlanan dispersiyonlarının kollodial kararlılık ölçümleri $f = 50$ Hz frekansta 30 dakika süresince ultrasonik dalga uygulandıktan sonra ζ -potansiyeli değerleri sabit sıcaklıkta Hückel denklemi (Eşitlik 3.7) ile belirlendi.

$$U_E = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} \quad (3.7)$$

3.2.18. Dispersiyonların hazırlanması

Sentezlenen PTBA tanecikleri 24 saat 70°C’de vakum etüvünde kurutulduktan sonra, %5 hacim kesrinde ($\phi = \%5V/V$) silikon yağı (SO, $\eta = 200$ mPa s) içinde; hacimce %0,5; 1,0; 1,5; ve 2,0 Triton-X100 içerecek şekilde PTBA/SO/Triton-X dispersiyonları hazırlandı ve dielektrik analizinde kullanıldı.

3.2.19. Dielektrik sabiti ölçümü

Örneklerin dielektrik özellikleri 20 Hz-2 MHz aralığında frekans uygulayabilen, Agilent marka E4980A Precision Model Empedans Analizörü/LCR Metre ile 16452A model (Japonya) sıvı numune test aparatı kullanılarak 25°C sabit sıcaklık ve 1 V sabit AC voltajda Cp-Rp modunda ölçüldü. Ölçümler sonucu elde edilen verilerden aşağıdaki eşitlikler yardımı ile dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kayıp değerleri (ϵ'') frekansa bağlı olarak hesaplandı. Ölçümler en az 3 kez tekrarlandı.

Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini ϵ' göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır. Dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektostatik çekim kuvvetini azaltan bir miktardır. Aynı zamanda, bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji depolandığını gösterir. Bağlı dielektrik sabiti (ϵ_r) malzemenin dielektrik sabitinin (ϵ) boşluğun dielektrik sabitine ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m) oranını verir ve kompleks değerlerle gösterilir.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.8)$$

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r \quad (3.9)$$

LCR (induktans, kapasitans ve direnç) metre iki paralel elektrot arasına konulan malzemenin kapasitansını ölçerek bağıl dielektrik sabitini belirlemede kapasitans metodunu kullanır. Buna göre ölçülen kapasitans ve elektrot boyutlarından malzemenin dielektrik sabitinin gerçek (dielektrik sabiti, ϵ') ve sanal (dielektrik kayıp, ϵ'') kısımları hesaplanabilir:

$$\epsilon'_r = \frac{dC_p}{A\epsilon_0} \quad (3.10)$$

$$\epsilon''_r = \frac{dC_p}{\omega R_p A\epsilon_0} \quad (3.11)$$

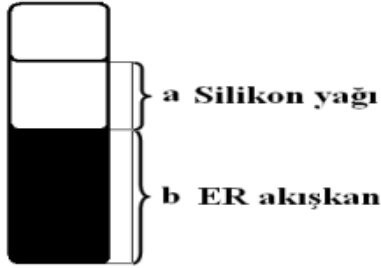
Burada, C_p : kapasitans, d : elektrotlar arası mesafe, A : elektrot alanı, ω : açısal frekans ($2\pi f$), ve R_p : dirençtir.

3.2.20. Çökelmeme kararlılığı tayini

Özellikle ER ölçümleri için dispersiyonların koloidal kararlılıklarının olması istenen önemli bir etkidir. Dispersiyonun ticari anlamda kullanımını artıran en önemli özelliklerinden biri yer çekimine karşı gösterecekleri çökelmeme kararlılığıdır. Zamanla çökme göstermemeleri ve çeşitli çevre koşullarına dayanıklı olması ER akışkanların endüstriyel kullanım amaçlı değerlendirilmesinde önemli parametrelerden biridir. Bu amaç ile numunelerin çökelmeme kararlılıklarının tayini için SO ($\eta=1$ Pa s) içerisinde %5 sabit hacim kesrinde (%1,0 Triton X-100 içeren) hazırlanan örnekler, 25°C oda sıcaklığında 30 gün süresince bekletilen dispersiyonlarda zamanla meydana gelen çökme dijital kumpas yardımıyla ölçüldü.

Eşitlik 3.12'den yararlanarak numunelerin çökelmeme kararlılığı oranları hesaplandı.

$$\text{Çökelme Oranı} = \frac{b}{(a+b)} \times 100 \quad (3.12)$$



Şekil 3.1. Bir dispersiyonda zamanla meydana gelen çökelmenin şematik gösterimi

3.2.21. Optik mikroskop görüntüleri

Hazırlanan PTBA/SO/Triton-X dispersiyonunun dış elektrik alan kuvveti altında oluşturdukları mikro yapısı ve oluşan polar yapıya yüzey aktif maddenin etkisi kamera eklentili (LEICA) optik mikroskop (LEICA DM LB2, Japonya) kullanılarak incelendi. OM görüntüleri ilgili yazılım kullanılarak bilgisayar yardımı ile alındı.

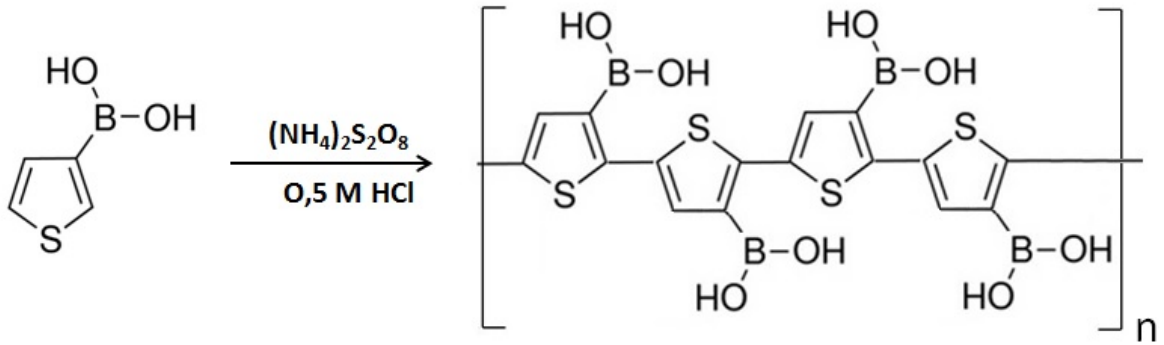
3.2.22. Elektoreoloji ölçümleri

Hazırlanan PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin ER aktivitesi üzerine kayma hızı, derişim, sıcaklık ve elektrik alan kuvveti etkilerini araştırmak üzere Thermo-Haake RS600 model, $0,001-1500 \text{ s}^{-1}$ aralığında kayma hızı sağlayabilen, 35 mm çapında paralel plaka elektrotlu, tork elektoreometre kullanıldı (Almanya).

Dış elektrik alan uygulamak için 0–12 kV aralığında güç üretebilen Fug Electronics HCL 14 model (Almanya) yüksek gerilim kaynağı, sıcaklık kontrolleri için ise Thermo Haake TC 501 ısıtma ünitesi (ABD) ve Thermo Haake Phoenix 75 (ABD) soğutma üniteleri kullanıldı. Ayrıca çeşitli elektrik alan kuvveti altında ($E = 0-3,5 \text{ kV/mm}$) PTBA/SO/Triton-X dispersiyonuna sürünme fazında 100 s boyunca 2 Pa sabit gerilim uygulanarak gerinim değerleri kaydedildi, ardından geri-kazanım fazında uygulanan sabit gerilim kaldırılıp gerinim zamana karşı kaydedilerek sürünme-geri kazanım testleri gerçekleştirildi.

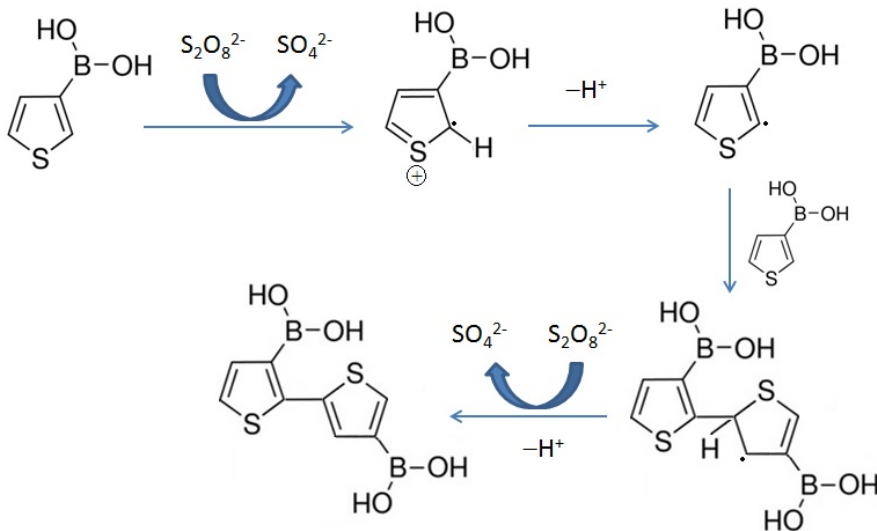
3.3. Poli (tiyofen-3-boronik asit) (PTBA) Sentezi

Poli (tiyofen-3-boronik asit, PTBA) önce $K_2Cr_2O_7$ yükseltgen kullanılarak sentezlenmeye çalışıldı ancak başarı elde edilemeyince $(NH_4)_2S_2O_8$ başlatıcısı kullanılarak ve başlatıcı:monomer oranı 7:1 alınarak 0,5 M $HCl_{(aq)}$ ortamında, oda sıcaklığında, azot atmosferinde 24 saat karıştırılarak sentezlendi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Poli (tiyofen-3-boronik asit, PTBA) sentez tepkimesi

Tepkime sonunda oluşan koyu renkli tepkime karışımı alınarak santrifuj edildi ve polimerik ürün ayrıldı. Ortamdaki başlatıcı, monomer, oligomer gibi safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla saf su ile süpernatant çözelti berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. Vakum etüvde bir gece boyunca $60^\circ C$ 'de kurutulan polimer %65 verimle elde edildi.



Şekil 3.3. PTBA'nın sentez mekanizması

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

Bu kısımda, sentezlenen poli(tiyofen-3-boronik asit, PTBA) taneciklerin element analizi, ATR-FTIR, XRD, TGA, SEM, TEM, yoğunluk, iletkenlik, temas açısı, tanecik boyutu teknikleri ile yapılan yapısal, morfolojik ve yüzey karakterizasyon sonuçları ve değerlendirmeleri yer almaktadır. Ayrıca gerçekleştirilen elektrokinetik, dielektrik, çökelme kararlılığı, optik mikroskop ve elektroeolojik araştırmaların sonuçları tartışılmıştır.

4.1. Element Analizi Sonuçları

Poli(tiyofen-3-boronik asit, PTBA) numunesinin kimyasal bileşimini ve saflık derecesini anlamak için C,H,S,N element analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda çizelge halinde verilmiştir. Çizelge 4.1 den görüldüğü gibi PTBA için hesaplanan teorik sonuçlar ile elde edilen deneysel verilerin yakın olduğu görülmektedir. %C ve %S için belirlenen teorik ve deneysel değerlerindeki sapmanın, yapıda dehidrasyon sonucu oluşabilen boriksinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Yapıdaki boroksin varlığı XPS ve ^{11}B -NMR sonuçlarıyla da ispatlanmıştır. Ölçümler bir kez yapıldığından standart sapma verilememiştir.

Çizelge 4.1. PTBA'nın element analizi sonuçları

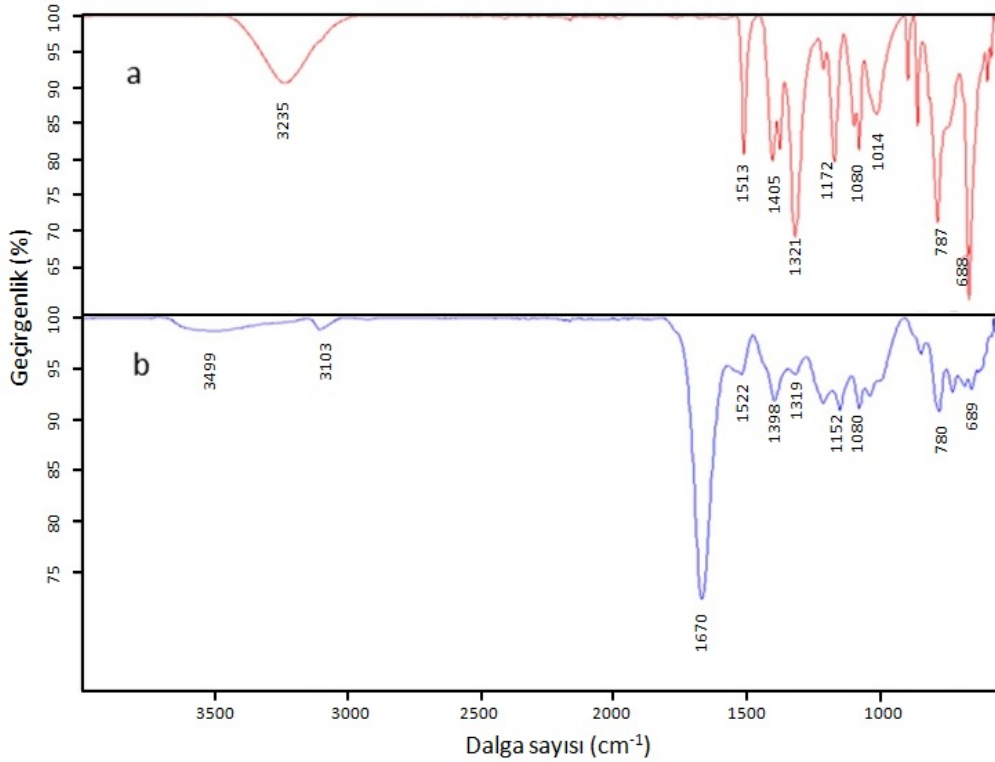
Element	%C	%H	%S
Deneysel	43,0	2,4	27,8
Hesaplanan	37,8	2,3	25,2

4.2. ATR-FTIR Analizi Sonuçları

PTBA taneciklerin yapısal karakterizasyonu monomer olarak kullanılan tiyofen-3-boronik asit (TBA) ile karşılaştırmalı olarak ATR-FTIR ile yapılmıştır (Şekil 4.1).

TBA'ya ait ATR-FTIR spektrumunda 3235 cm^{-1} 'de çıkan pik boronik aside ait -OH gerilme piki olup bu pikin $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ civarında çıkması beklenen tiyofen halkasındaki aromatik C-H gerilme titreşimini örtmektedir. Aromatik halkadaki C=C

bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerin sırasıyla 1513 ve 1405 cm^{-1} 'de çıktığı görülürken, C-C bağının gerilme titreşimi 1377 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır [105]. 1321 cm^{-1} 'de çıkan kuvvetli pik B-O gerilme titreşimine aitken, 1080 ve 1014 cm^{-1} 'de çıkan piklerin sırasıyla B-C gerilme ve B-O-H deformasyon bandlarına ait olduğu düşünülmektedir [54, 106]. 1172 ve 787 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler ise sırasıyla C-H bükülme ve C-H düzlem dışı deformasyonlarından kaynaklanmaktadır. 688 cm^{-1} 'de çıkan pikin ise C-S-C düzlem içi deformasyonundan ileri geldiği düşünülmektedir [105]. TBA'ya ait ATR-FTIR spektrumunda gözlenen pikler literatürde politiyofen türevleri için verilen sonuçlar ile uyumludur [107].



Şekil 4.1. ATR-FTIR spektrumları a) TBA b) PTBA

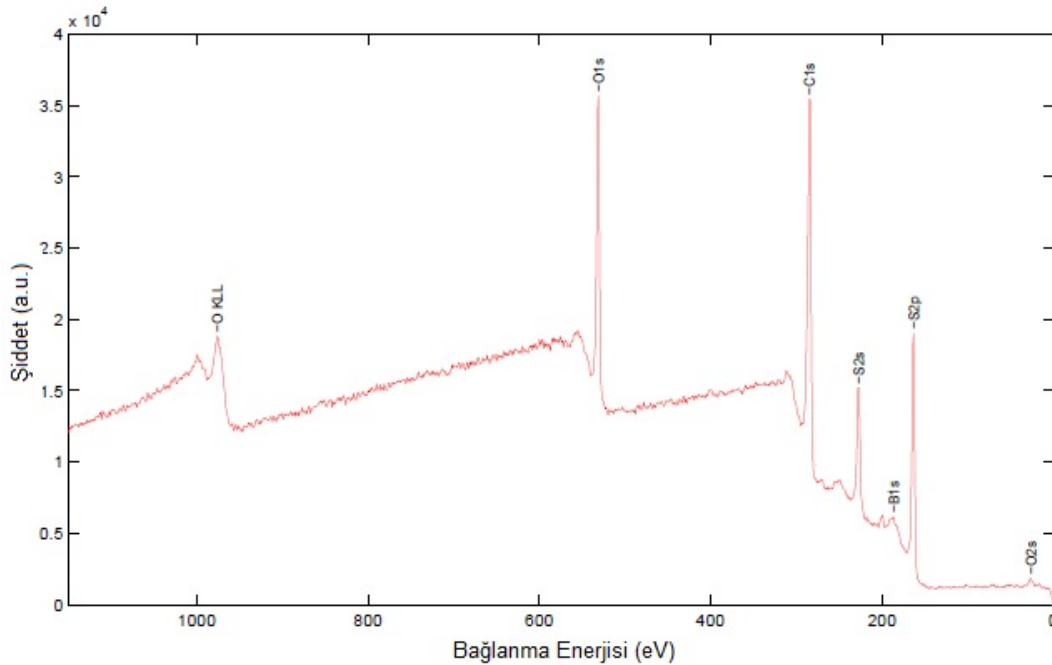
TBA'ya ait bu piklerin PTBA için elde edilen spektrumda da çıktığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.1b). TBA spektrumunda 1513, 1405 ve 1377 cm^{-1} çıkan ve aromatik halkaya ait C=C ve C-C bağlarına ait olan piklerin, PTBA spektrumunda sırasıyla 1670, 1522 ve 1398 cm^{-1} değerlerine kaydığı görülmektedir. Aromatik halkaya ait bu piklerin kayması, polimerleşme sonucu konjugasyonun genişlemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca polimerleşme sonucunda PTBA'ya ait piklerin yayvanlaştığı ve şiddetinde azalmalar

olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar TBA'nın başarılı bir şekilde PTBA olarak polimerleştirildiğini göstermektedir.

4.3. XPS Analizi Sonuçları

Kimyasal bir bileşiklerdeki her bir elementin her bir elektronu belli bir bağlanma enerjisi değerine sahiptir ve bu özelliklerinden dolayı yapıdaki elementlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca bir elemente ait bağlanma enerjisi, elementin içinde bulunduğu kimyasal çevreye bağlı olarak küçük farklılıklar gösterdiği için yapıdaki bağlar hakkında bilgi vermektedir. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi bileşikteki elektronlara ait bağlanma enerjilerini belirleyerek yapıların aydınlatılmasında kullanılan etkili bir tekniktir.

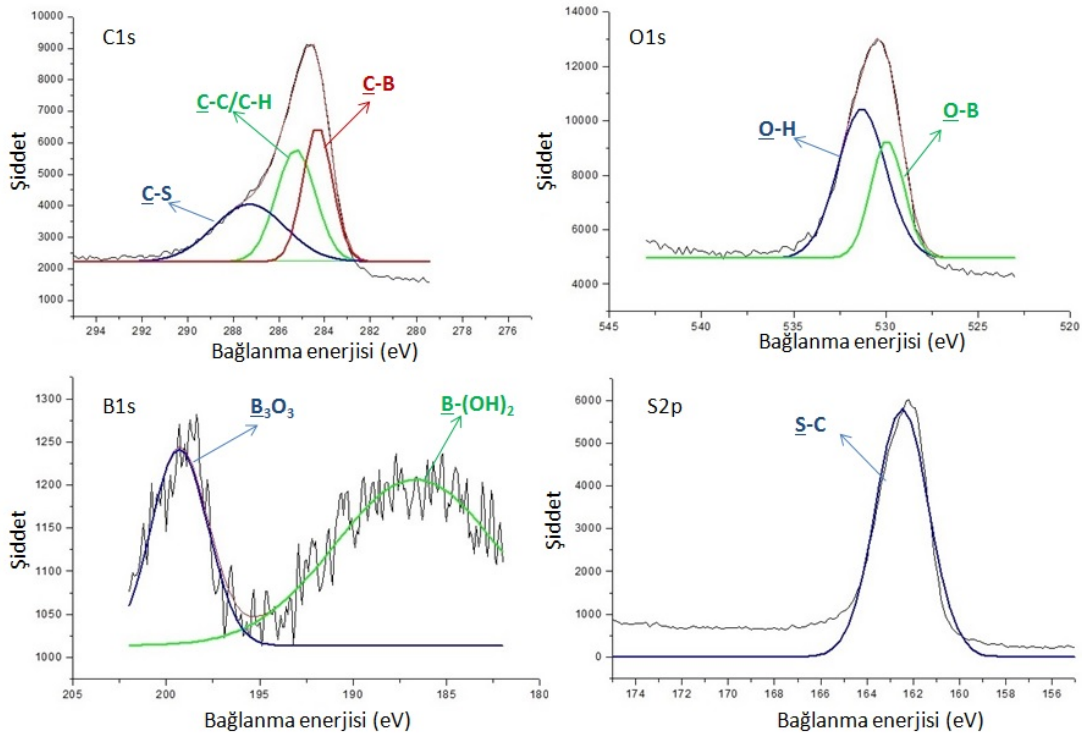
PTBA'nın ATR-FTIR spektrumunu desteklemek için ayrıca XPS analizi de yapılmış ve geniş spektrumlu (survey) sonucu Şekil 4.2'de verilmiştir. PTBA'dan beklenen O1s, C1s, B1s ve S2p'ya ait karakteristik pikler yaklaşık olarak sırasıyla 530 eV, 385 eV, 190 eV ve 165 eV değerlerinde çıkmıştır.



Şekil 4.2. PTBA'nın XPS spektrumu

PTBA'nın geniş spektrumlu analizinde çıkan karakteristik piklerin detaylı yüksek çözünürlüklü (core-level) XPS spektrumları alınmış ve sonuçlar Gaussian tekniği ile elde edilen uydurma (fitting) eğrileri ile birlikte Şekil 4.3'de verilmiştir. C1s için elde edilen pik

incelendiğinde tiyofen halkasındaki $\underline{\text{C-S}}$, $\underline{\text{C-C}}$ ve $\underline{\text{C-B}}$ bağlarına ait bağlanma enerjilerinin sırasıyla 286,9 eV; 284,9 eV ve 283,9 eV değerlerinde çıktığı görülmektedir. Mohapatra ve arkadaşları aromatik boronik asitlerin $\underline{\text{C-B}}$ bağına ait bağlanma enerjisinin 283 eV civarında olduğunu rapor etmişlerdir [108]. Ayrıca tiyofen türevlerine ait $\underline{\text{C-S}}$ ve $\underline{\text{C-C}}$ bağlarına ait piklerin sırasıyla 287 eV ve 285 eV değerlerinde çıktığı literatürde bildirilmektedir [109]. Bu sonuçlar PTBA için elde edilen değerlerin literatür ile uyumlu olduğunu ve polimer sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir.



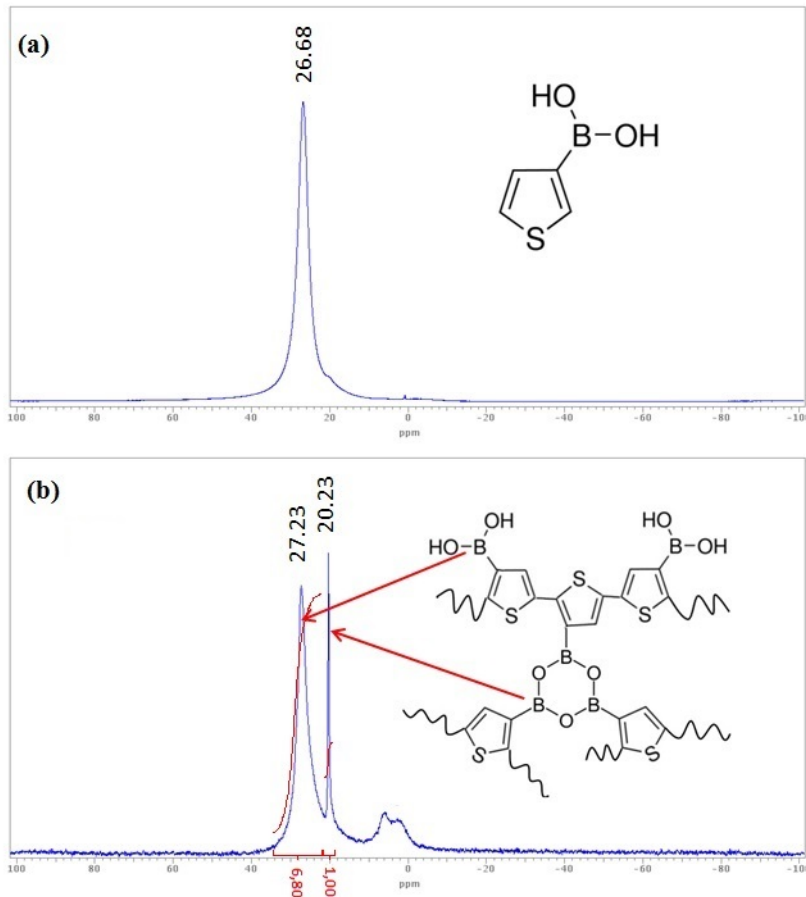
Şekil 4.3. PTBA'ya ait yüksek çözünürlüklü C1s, O1s, B1s ve S2p XPS spektrumları

O1s XPS spektrumunda 531,2 eV ve 529,8 eV değerinde çıkan piklerin sırasıyla yapıdaki boronik asit grubunda bulunan $\underline{\text{O-H}}$ ve $\underline{\text{O-B}}$ bağ enerjilerine karşılık geldiği düşünülmektedir. B1s'e ait iki adet pikin çıkması, yapıda farklı kimyasal çevreye sahip B atomlarının varlığını göstermektedir. Bu durum PTBA için kaydedilen $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumundaki $\delta = 27,23$ ppm ve $\delta = 20,23$ ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenen boronik asitteki B-atomu ve boroksin molekülündeki B-atomuna ait pikler ile de desteklenmektedir (Şekil 4.4 b). Literatürde boronik asitlere ait pikin 190 eV civarında çıktığı rapor edilmektedir [110]. Bu durumda 187,2 eV değerinde çıkan pikin $\underline{\text{B-(OH)}_2}$ bağına ait olduğu anlaşılmaktadır. 199,1 eV değerinde çıkan pikin ise yapıda dehidrasyon

sonucu oluşan boroksin halkasına (B_3O_3) ait olduğu düşünülmektedir. S2p spektrumunda tiyofen halkasına ait C-S bağına ait pikin 162,7 eV değerinde çıktığı görülmektedir.

4.4. ^{11}B -NMR Analizi Sonuçları

Örneklerin ^{11}B -NMR spektrumları Şekil 4.4’de verilmiştir. TBA ve PTBA’ya ait piklerin sırasıyla 26,7 ppm ve 27,2 ppm’de çıktığı görülmektedir. Aromatik boronik asit [$Ar-B(OH)_2$] türevlerine ait ^{11}B -NMR piklerinin 30 ppm civarında çıktığı literatürde yer almaktadır [9]. PTBA’ya ait spektrumda 20,2 ppm’de bir pikin çıktığı da görülmektedir. Bu pik polimerin kurutulması esnasında dehidrasyon sonucu oluşan boroksin (Şekil 4.4b) yapısına aittir. Georgiou ve Whiting’in rapor ettiği gibi sikloalkilboronik asitler 33 ppm civarında rezonans gösterirken, bu boronik asitlerden oluşan boroksinlerin 23 ppm civarında rezonans göstermesi bu sonucu desteklemektedir [111]. Ayrıca Ona ve arkadaşları diboronik asitlerin dehidrasyonu sonucu elde ettikleri boroksin kafeslerin 20,2 ppm ve 20,8 ppm de rezonans piki verdiklerini rapor etmişlerdir [112].



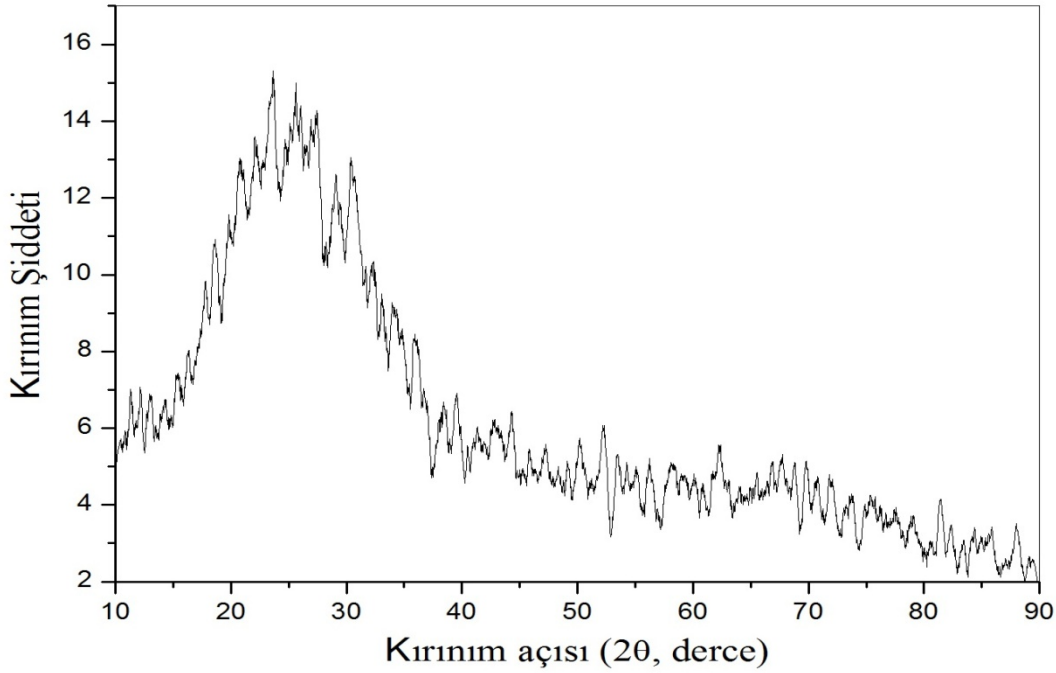
Şekil 4.4. ^{11}B -NMR spektrumları a) TBA b) PTBA

PTBA'ya ait element analiz sonuçlarında teorik değerlerin deneysel değerlerden az da olsa farklı olması ve ^{11}B -NMR'da 20,2 ppm'de pikin çıkması PTBA yanı sıra yapıda boroksin yapılarının da varlığını göstermektedir. Ayrıca XPS analizinde (Şekil 4.3) elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemektedir.

PTBA'ya ait spektrumda $\delta = 27,23$ ve $\delta = 20,23$ ppm'deki piklerin alanlarından yapıda %13 oranında boroksin olduğu anlaşılmakta olup TGA da gözlenen ve boroksin oluşumu ile neticelenen 200 °C civarındaki termal bozunmalar ile de uyum halindedir.

4.5. XRD Analizi Sonuçları

PTBA'nın XRD deseninde ise (Şekil 4.5) polimere ait karakteristik amorf yayvan pikin beklenildiği şekilde $2\theta = 15^\circ$ - 25° aralığında çıktığı görülmüştür. Benzer XRD desenleri politiyofen türevleri için literatürde rapor edilmiştir [113-115].

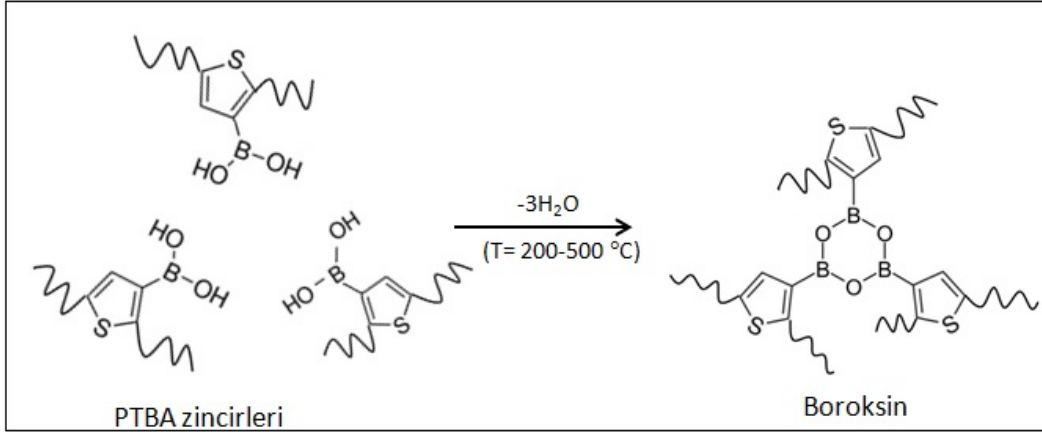


Şekil 4.5. PTBA'nın XRD deseni

4.5. Isıl Analiz Sonuçları

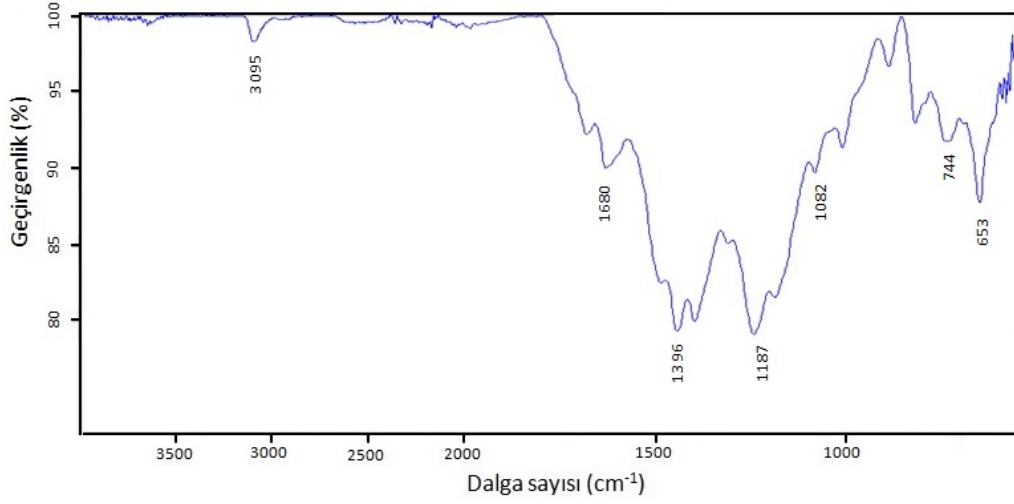
PTBA için elde edilen TGA termogramında (Şekil 4.8) ilk aşamada 30-100°C arasında %5 civarında nemin uzaklaştığı görülmektedir. Türev TGA (DTGA) eğrisinden görüleceği gibi ısı bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada %30'luk kütle kaybına denk gelen

bozunma yaklaşık 200°C’da başlayıp 550°C’ya kadar devam etmektedir. Bu sıcaklık aralığında yaklaşık %14’lük kütle kaybı yapıdaki boronik asit gruplarının dehidrasyonu sonucu yapıdan H₂O molekülünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Geriye kalan kütle kaybının ise yapıdaki en zayıf bağ olan B-C bağının kırılması sonucu boronik asidin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bozkurt ve Çelik, poli(vinilbenzenboronik asit, PVBBA) için benzer sonuçlar rapor etmiştir. Ayrıca PVBBA yapısındaki boronik asit gruplarını polietilen glikol bağlayarak ester yapısına dönüştürdükten sonra aldıkları TGA eğrisinde bu bölgede kütle kaybının olmadığını belirtmişlerdir [116]. Bu sonuç, boronik asit grubunun dehidrasyonu sunucunda su moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasının bu sıcaklık aralığında meydana geldiğini desteklemekte olup aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.

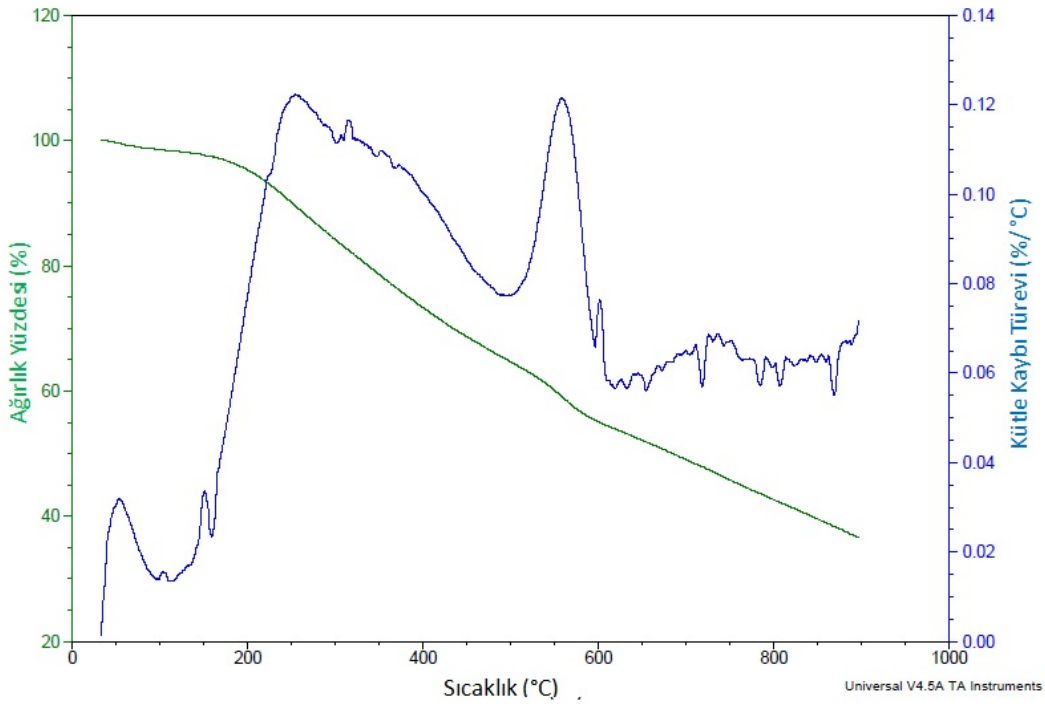


Şekil 4.6. Sıcaklık artışı ile dehidrasyon sonucu boroksin yapısının oluşumu

Bu sıcaklık aralığında dehidrasyon olayının gerçekleştiğini görmek için PTBA 225 °C’ye ısıtıldıktan sonra ATR-FTIR spektrumu alınarak tekrar incelenmiştir (Şekil 4.7). Isıl işlem sonrasında alınan spektrum ile ısıl işleme uğramamış PTBA için kaydedilen spektrum (Şekil 4.1) karşılaştırıldığında, PTBA’ya ait spesifik piklerin her iki spektrumda da çıktığı görülmüştür. Ancak 3500 cm⁻¹ civarında görülen ve boronik asidin -OH gruplarının titreşiminden kaynaklanan yayvan pikin (Şekil 4.1) ısıl işlem sonrasında kaybolduğu görülmüştür (Şekil 4.7). Bu sonuç sıcaklık artışı ile -OH gruplarının dehidrasyon sonucu yapıdan uzaklaştığını ve dehidrasyonun 200 °C civarında başladığını ispatlamaktadır.



Şekil 4.7. Isıl işlem sonrası PTBA'ya ait ATR-FTIR spektrumu

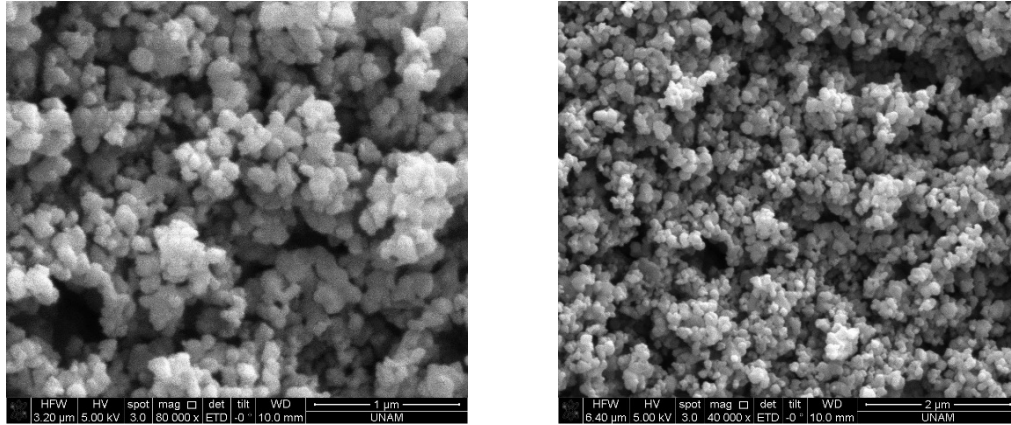


Şekil 4.8. PTBA'nın TGA/DTGA eğrisi

İkinci aşama da ise 550°C'de başlayan ve 900°C kadar devam eden kütle kaybının PTBA zincirlerinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. 900°C sonunda kalan madde miktarının %35 olduğu görülmektedir. Lim ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada benzer sonuçlar bulunmuş ve PTBA'nın başlangıç bozunma sıcaklığı 220°C olarak rapor edilmiştir [56]. Sonuç olarak $n_{\text{TBA}}:n_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$ oranı 1:7 alındığından PTBA zincir uzunluklarının kısa olması da PTBA'nın ısı direncinin zayıflamasına neden olmuş olabilir.

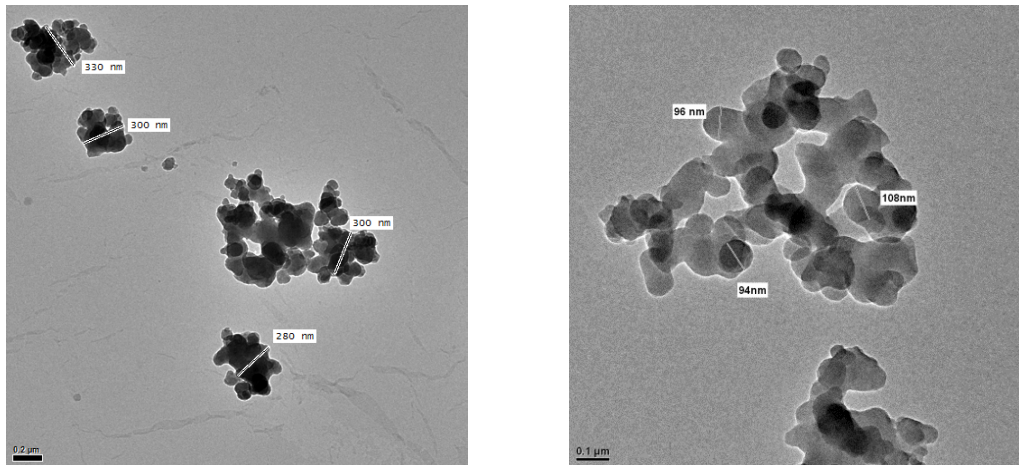
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları

SEM görüntülerinden (Şekil 4.9), PTBA örneklerinin tanecikli yapıya sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.9. PTBA'ya ait SEM fotoğrafları

PTBA için kaydedilen TEM görüntülerinden (Şekil 4.10), çapları yaklaşık 100 nm civarında olan PTBA tekli taneciklerin oluştuğu, bu taneciklerin topaklanarak ortalama çapları 300 nm civarında topaklar (clusters) oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. PTBA'ya ait TEM fotoğrafları

Bu sonuç, DLS ile yapılan hidrodinamik tanecik çapı ölçümlerinde de kendini göstermiş ve ortalama 325 ± 5 nm çaplı taneciklerin oluştuğu anlaşılmıştır (Şekil 4.13). Bu durum PTBA yapısında bulunan boronik asit $[-B(OH)_2]$ gruplarının H-bağı yaparak taneciklerin bir araya gelip topaklanmasına yol açmasına atfedilebilir.

4.7. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

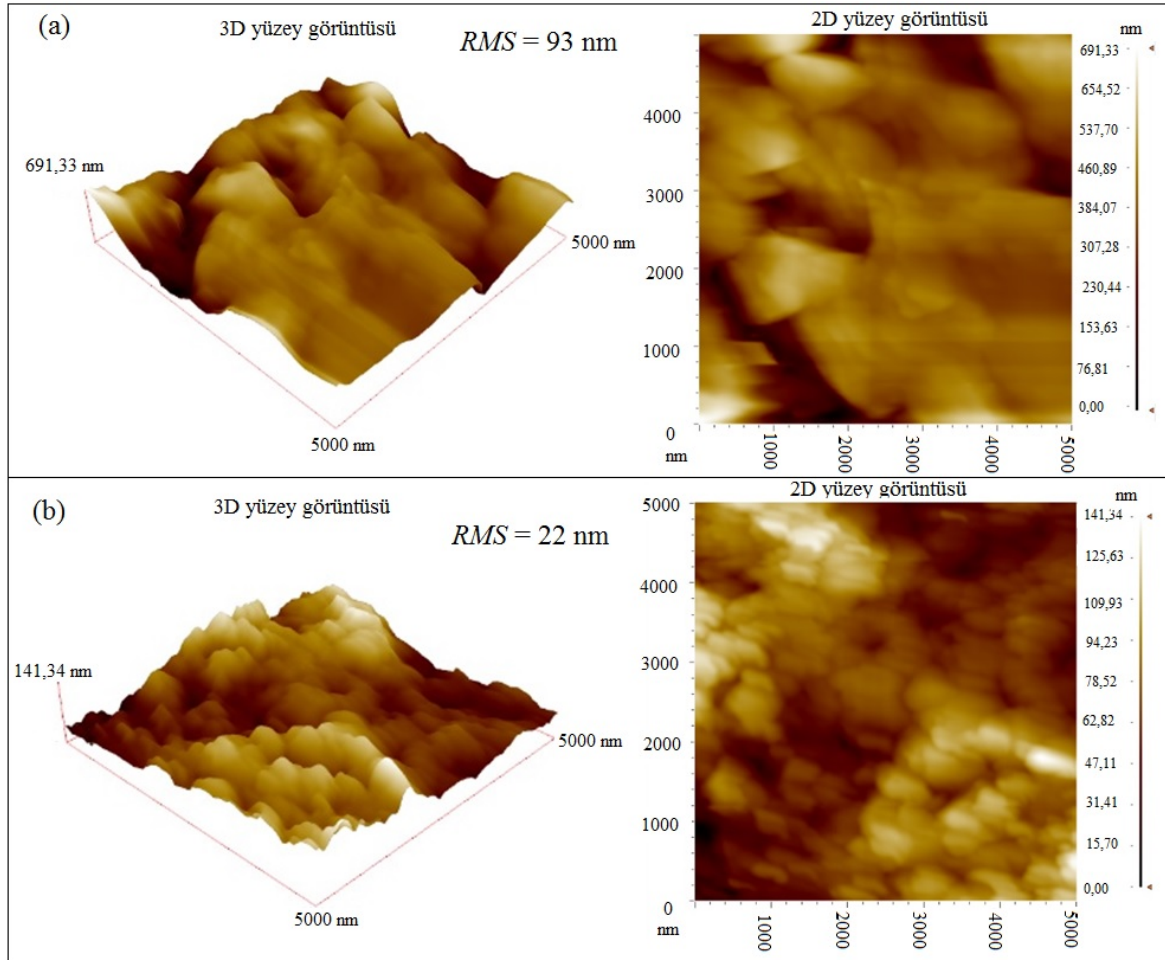
Yüzeylerin ıslanabilirlik özelliğini belirleyebilmek amacıyla pellet haline getirilmiş olan örneklerin su temas açısı (CA) ölçümleri gerçekleştirilmiş ve CA değerinin TBA için $67^\circ \pm 0,43^\circ$ ve PTBA $49^\circ \pm 0,64^\circ$ olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.11). Ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve hata payının düşük olması, güvenilir sonuçlar elde edildiğini göstermektedir. Bu değerler, TBA ve PTBA yüzeyinin -OH gruplarından dolayı beklenildiği şekilde hidrofilik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.11. a) TBA ve b) PTBA'ya ait CA görüntüleri

4.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu Ölçüm Sonuçları

Yüzey pürüzlülüğü CA değerini etkileyen önemli parametlerden bir tanesidir [117]. TBA ve PTBA'nın kimyasal yapıları aynı olmasına rağmen CA değerlerinin sırasıyla 67° ve 49° çıkması yüzey pürüzlülüklerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunu desteklemek için toz halindeki TBA ve PTBA pelletlerinin yüzey görüntüleri AFM tekniği ile alınmış ve sonuçlar Şekil 4.12'de verilmiştir. AFM sonuçlarından TBA ve PTBA'nın yüzey pürüzlülüklerinin sırasıyla 93 nm ve 22 nm olduğu anlaşılmıştır. Bu durum aralarındaki ikincil kuvvetlerden dolayı PTBA zincirlerinin daha sıkı bir yapıda pellet oluşturabilmesine atfedilmiş olup CA değerlerini de desteklemektedir.



Şekil 4.12. Numunelerin AFM görüntüleri, a) TBA, b) PTBA

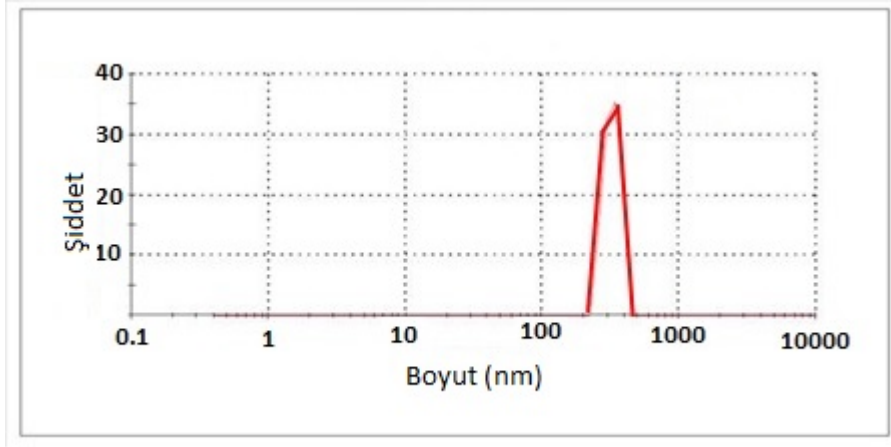
4.9. Dört Nokta İletkenlik Ölçümü Sonuçları

PTBA'nın iletkenlik değeri literatürde $1.0 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ mertebesinde rapor edilmesine rağmen [55] bizim sentezlediğimiz PTBA'nın eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanan iletkenlik değerinin $2,5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ mertebesinde olması polimer zincirleri etrafında bulunan SO_4^{2-} dopant anyonlarının fazlalığına atfedilebilir. Bu iletkenlik değerinin ileride yapılacak ER ölçümler için uygun aralıkta olduğu bilinmektedir [87].

4.10. Dinamik Işık Saçılımı

PTBA için yapılan DLS ölçümünden (Şekil 4.13) ortalama hidrodinamik tanecik çapının $325 \pm 5 \text{ nm}$ civarında olduğu belirlendi. Bu durum PTBA taneciklerin sulu ortamda solvatize olduklarında kendi aralarında H-bağı yaparak bir araya gelmesi sonucunda

ortalama tanecik çapı boyutu 325 nm civarında olan topaklar oluşturduğu ve bu topakların tek bir tanecik gibi hareket ettikleri anlaşılmaktadır. Bu nedenle su içinde hazırlanan TEM numunelerinde de topaklanmaların olduğu ve tek tek iken yaklaşık 100 nm civarında olan taneciklerin ortalama çapını 300 nm civarına yükselttiği düşünülmektedir.



Şekil 4.13. PTBA'ya ait DLS diyagramı

4.11. Manyetik Duyarlılık Ölçümü

PTBA için yapılan manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda etkin manyetik momentin negatif ($\mu_{\text{etkin}} = -24 \text{ BM}$) olduğu ve PTBA'nın diamagnetik özellikte olup, iletkenlik mekanizmasının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşılmıştır [118].

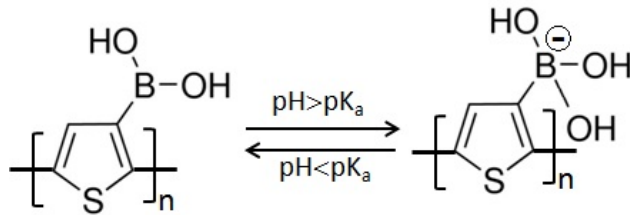
4.12. PTBA'nın Sulu Ortamda Zeta (ζ)-Potansiyel Ölçüm Sonuçları

Polimer taneciklerin endüstriyel kullanım alanlarında önemli bir yer tutan kolloidal kararlılıklarını tespit edebilmek amacıyla sulu ortamda çeşitli pH değerlerinde, çeşitli değerliklerde katyonik (NaCl , BaCl_2 , AlCl_3) ve anyonik (NaCl , Na_2SO_4) elektrolitlerin varlığında, katyonik CTAB, anyonik SDS ve iyonik olmayan (Triton X-100) yüzey aktif maddelerin mevcudiyetinde ve çeşitli sıcaklık koşullarında (20-65 °C) bir dizi elektrokinetik ölçümler yapıldı ve elde edilen sonuçlar tartışıldı.

4.12.1. ζ -potansiyeli üzerine pH etkisi

Genel bir kabul olarak iyon adsorpsiyonu pH, iyon değeri ve sulu çözeltilerdeki elektrolit derişimine bağıdır. Diğer taraftan oksit yüzeyler için H_3O^+ ve OH^- iyonlarının potansiyel belirleyici iyonlar olduğı düşünölmektedir. Düşük pH değeriinde H_3O^+ iyonlarının, yüksek pH değeriinde ise OH^- iyonlarının ortamda bulunan iyonların yüzeyine adsorpsiyonu bağıl olarak daha fazla olmaktadır [119].

PTBA örneğinden hazırlanan sulu dispersiyonlarda sabit elektrolit derişimlerinde (10^{-3} M, NaCl, Na_2SO_4 , $BaCl_2$ ve $AlCl_3$) örneklerin ζ -potansiyelleri üzerine pH etkilerine (Şekil 4.15) bakıldığında başlangıç ζ -potansiyeli değeriinin negatiflerde olduğı ve bunun nedeninin $pK_a > 4$ den itibaren oluşa boronat anyonlarından kaynaklandığı düşünölmektedir (şekil 4.14).



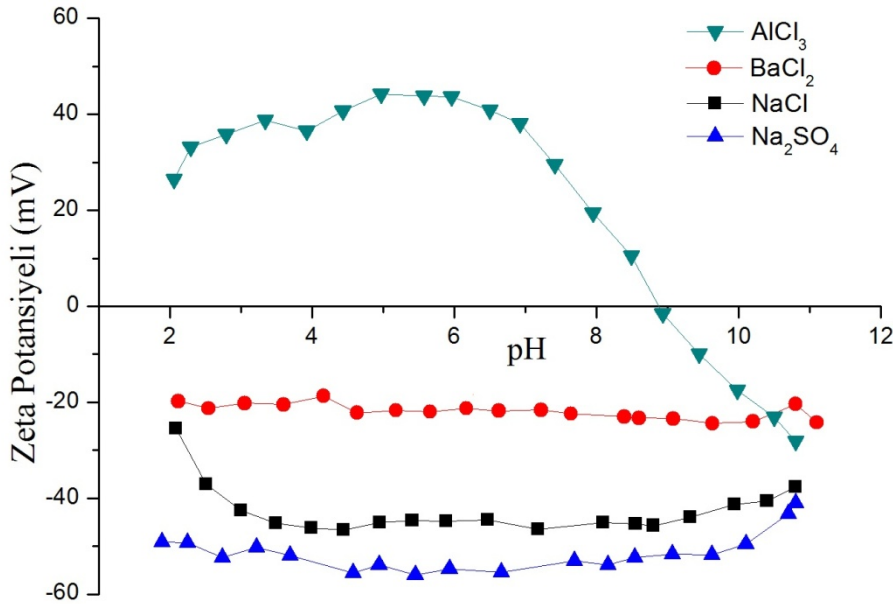
Şekil 4.14. pH artışı ile PTBA yapısında boronat anyonunun oluşumu

Ortama eklenen tüm elektrolitler için pH artışı ile ortamdaki $-OH^-$ iyonların yüzeye adsorpsiyonundan dolayı ζ -potansiyellerinin daha negatif değeriilere kaydığı gözlemlendi. $PTBA_{(aq)}$ dispersiyon ortamına monovalent katyonik 1×10^{-3} M $NaCl_{(aq)}$ eklendiğinde ζ -potansiyelinin pH=2’de -15,4 mV değeriinden başladığı ve artan pH ile daha negatif değeriilere kayarak pH= 11’de -37,6 mV değeriine ulaştığı; dispersiyon ortamına divalent katyonik 1×10^{-3} M $BaCl_{2(aq)}$ eklendiğinde ζ -potansiyelinin -19,8 mV değeriinden başladığı ve artan pH ile -24,2 mV değeriine ulaştığı; dispersiyon ortamına trivalent katyonik 1×10^{-3} M $AlCl_{3(aq)}$ eklendiğinde ζ -potansiyelinin +26,5 mV değeriinden başladığı, pH = 8,9 da İEN den geçtiğı ve artan pH ile yüzey yükünü değeriştirerek -28,1 mV değeriine ulaştığı görölmektedir. Bu sonuçlar artan katyon değeriiliği ile ζ -potansiyel değeriilerinin sıfıra doğru kaydığını göstermektedir. Bu durum artan katyon değeriiliği ile iyonik şiddetin artması sonucu elektriksel çift tabaka kalınlığının (κ^{-1}) baskılanmasından kaynaklanabilir. Eşitlik

4.1'e göre κ^{-1} , iyon yükü (Z) ve derişimi (c) ile ters orantılıdır ve şu şekilde hesaplanmıştır [120] : $\kappa^{-1}_{Na^+} = 9.6 > \kappa^{-1}_{Ba^{2+}} = 5.5 > \kappa^{-1}_{Al^{3+}} = 1.5$.

$$\kappa^{-1} = \frac{0.3041}{Zc^{1/2}} \quad (4.1)$$

PTBA_(aq) dispersiyon ortamına divalent anyonik 1×10^{-3} M Na₂SO_{4(aq)} eklendiğinde ζ -potansiyelinin -49,2 mV değerinden başladığı, artan pH ile -41 mV değerine ulaştığı belirlendi. Bu sonuçlar SO₄²⁻ anyonunun ζ -potansiyel değerlerini Cl⁻ anyonuna göre daha negatif bölgeye taşıdığını göstermektedir. Elde edilen bu verilerden artan iyon yükünün ζ -potansiyel değerlerine etkisi olduğu ve artan katyonik yükü pozitif bölgelere, artan anyonik yük ile ise negatif bölgelere kaydığı görülmektedir. Çeşitli tuzlar varlığındaki PTBA dispersiyonlarına ait ζ -potansiyeli değerleri incelendiğinde, hedeflendiği şekilde $+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$ aralığında, -30mV değerinden daha negatif ζ -potansiyeli değerlerine Na₂SO₄ varlığında ulaşıldığı ve arzulanan şekilde pH değişimi ile ζ -potansiyelinin çok fazla değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.15. ζ -potansiyeli üzerine pH etkisi ($T = 25^\circ\text{C}$, $c_{\text{tuz}} = 1 \times 10^{-3}$ M)

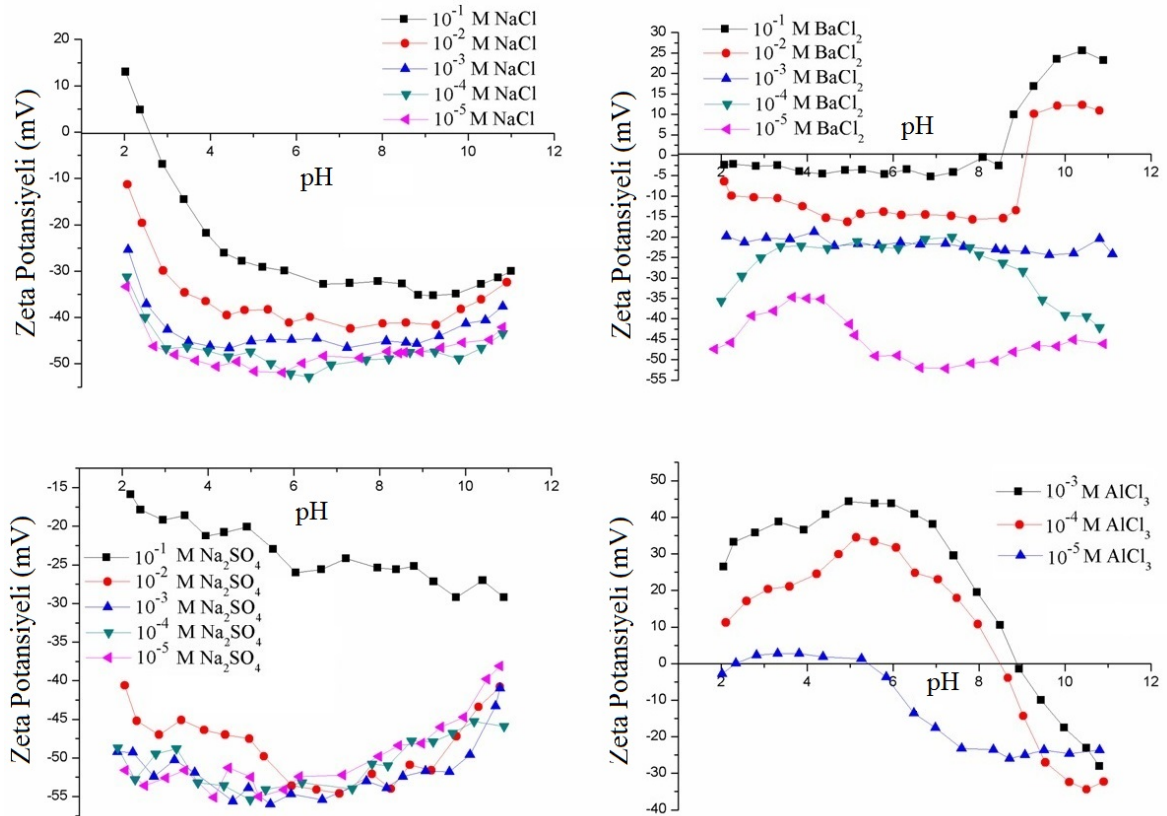
4.12.2. Zeta (ζ)-potansiyeli üzerine elektrolit derişiminin etkisi

Kolloidal kararlılık ve tanecik yüzey yükü kolloidal sistemler için önemli parametreler arasında olup, ζ -potansiyeli ölçümleri ile kolloidal kararlılık ve tanecik yüzey yükü hakkında bilgi edinilebilir. Dispersiyonların ζ -potansiyelleri üzerine çeşitli değerliklerdeki anyonik ve katyonik elektrolitlerin (NaCl , Na_2SO_4 , BaCl_2 ve AlCl_3) ve derişimlerinin etkileri elektrokinetik ölçümler ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da verilmiştir. Üç değerlikli katyon içeren AlCl_3 tuzu varlığında yapılan ölçümlerde 10^{-1} M ve 10^{-2} M'da çeşitli alüminyum hidroksit türleri $[\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$] oluşabildiği için ölçüm alınamamıştır. Dispersiyon ortamında Al^{3+} derişimi artınca çeşitli hidroksitlerinin oluştuğuna dair daha detaylı bilgi Gregory tarafından rapor edilen çalışmada mevcuttur [121].

Ortamda bulunan elektrolitler ζ -potansiyelini iki şekilde etkileyebilirler. İlk olarak, ortamda bulunan bazı iyonlar tanecik yüzeyine adsorbe olarak elektriksel çift tabakada bulunan karşıt iyonları dolayısı ile ζ -potansiyelinin değerini ve işaretini belirlerler. Yüzey yükünü kontrol eden bu tür iyonlara potansiyel belirleyici iyonlar denmektedir. İkinci olarak ise ortamda bulunan iyonlar potansiyel belirleyici iyonlar olmasa da tanecik yüzeylerinin yüklü kısımlarına spesifik olarak adsorbe olabilirler. Yüzeye adsorpsiyonu elektrostatik etkileşimden başka kuvvetlerden kaynaklanan iyonlar spesifik olarak adsorplanan iyonlardır. Bu tür iyonlar tanecik yüzeyindeki karşıt iyonların oluşturduğu elektriksel çift tabaka kalınlığını (κ^{-1}) etkileyerek ζ -potansiyelini değıştirirler. ζ -potansiyel değerleri ise κ^{-1} değerinin azalması ile azalır. Elektrolit derişiminin artması elektriksel çift tabakayı baskılayarak kalınlığının azalmasına (Eşitlik 4.1) ve ζ -potansiyel değerlerinin düşmesine neden olur. Yeteri kadar yüksek elektrolit derişimlerine çıkıldığında elektriksel çift tabaka tamamen yok olarak tanecikler arası van der Waals kuvvetleri etkin hale gelir ve çökelme gerçekleşir. Diğer taraftan bulunan ortamdaki iyonların hidrodinamik çapı da κ^{-1} büyüklüğünü etkiler. Elektriksel çift tabakada bulunan iyonların hidrodinamik çapı arttıkça kalınlık artar ve daha büyük ζ -potansiyel değerleri elde edilebilir.

$\text{PTBA}_{(\text{aq})}$ taneciklerinden oluşan dispersiyona NaCl , Na_2SO_4 , BaCl_2 elektrolit derişimlerinin etkisine bakıldığında ζ -potansiyeli değerlerinin negatif bölgede kaldığı ve artan elektrolit derişimiyle ζ -potansiyeli değerlerinin 0 mV değerine doğru kaydığı

görülmektedir. Bu sonuç elektrolit derişimin artmasıyla artan iyonik şiddetin elektriksel çift tabakayı sıkıştırarak ζ -potansiyel değerlerini mutlak değer olarak azaltmasına atfedilebilir. 10^{-1} M ve 10^{-2} M $\text{BaCl}_{2(\text{aq})}$ çözeltisi varlığında ζ -potansiyeli değerleri sırasıyla $\text{pH} = 8,5$ ve $9,1$ 'de İEN'dan geçtiği ve artan pH ile pozitif değerler aldığı görülmektedir. Bunun nedeni derişik (10^{-1} ve 10^{-2} M) $\text{BaCl}_{2(\text{aq})}$ çözeltisi varlığında yüksek pH değerlerinde oluşan $\text{Ba}(\text{OH})^+$ kompleksinin PTBA taneciklerine adsorplanarak ζ -potansiyel değerlerini pozitif bölgeye kaydırmasından kaynaklanmaktadır. AlCl_3 varlığında ise artan elektrolit derişimiyle ζ -potansiyeli değerlerinin daha büyük pozitif değerlerde çıktığı görülmektedir. Burada iyonik şiddetin ve hidrodinamik çapın κ^{-1} değerine yarışmalı olarak etki etmesi söz konusu olabilir. Al^{3+} iyonu hidrodinamik çapının oldukça büyük olduğu göz önünde bulundurulursa, artan Al^{3+} derişimi ile tanecik yüzeyine adsorplanan Al^{3+} miktarının artması sonucu κ^{-1} değerinin artması ve ζ -potansiyeli değerlerinin daha yüksek bölgeye kayması beklenebilir.

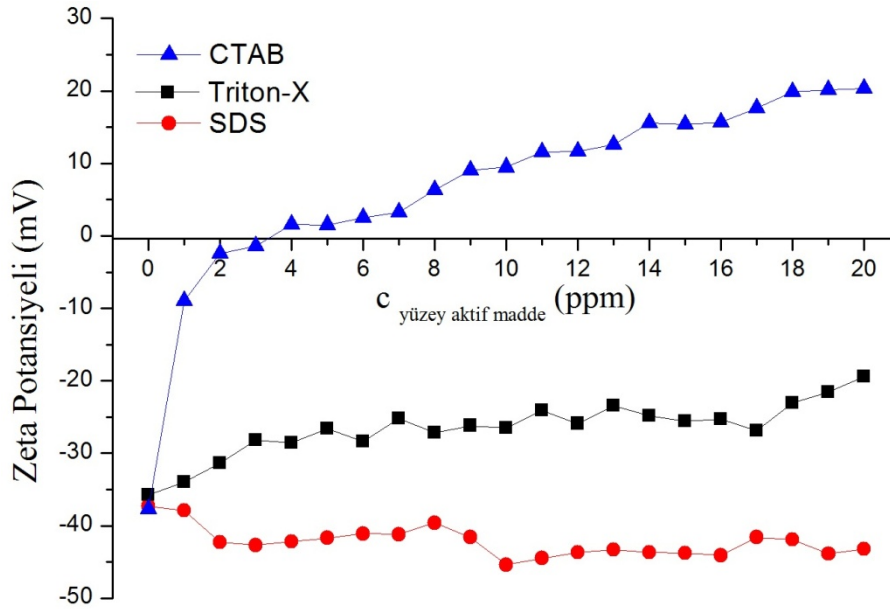


Şekil 4.16. ζ -potansiyeli üzerine çeşitli tuzların etkisi ($T = 25^\circ\text{C}$)

4.12.3. Zeta (ζ)-potansiyeli üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi

Yüzey aktif maddelerin yüklerine bağlı olarak dispersiyonların ζ -potansiyellerini etkiledikleri ve amaca yönelik olarak daha kararlı veya daha kararsız kolloidal sistemlerin hazırlanmasında kullanıldıkları bilinmektedir. 10^{-3} M NaCl içinde hazırlanan dispersiyonun ζ -potansiyelleri üzerine anyonik SDS, katyonik CTAB ve non-iyonik Triton X-100 yüzey aktif maddelerin etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar topluca Şekil 4.17’de verilmiştir.

PTBA_(aq) taneciklerin dispers olduğu ortama CTAB ilavesiyle ζ -potansiyeli değerlerinin beklenildiği şekilde tanecik yüzeylerinin pozitif yüklerle kaplanması sonucunda daha pozitif bölgelere kaydığı gözlemlenmiştir. Başlangıçta ortamda CTAB yokken ζ -potansiyeli -37,7 mV değerinden başlamış, ortama CTAB ilave edilmesiyle ani şekilde artmış ve 3 ppm’de İEN’den geçerek 20 ppm CTAB derişiminde ζ -potansiyeli +20,3 mV değerine çıkmıştır.



Şekil 4.17. ζ -potansiyeli üzerine çeşitli yüzey aktif maddelerin etkisi ($C_{NaCl}=10^{-3}$ M)

PTBA_(aq) taneciklerin dispers olduğu ortama SDS ilavesiyle ζ -potansiyeli değerlerinin beklenildiği şekilde tanecik yüzeylerinin negatif yüklerle kaplanması sonucunda daha düşük pozitif bölgelere kaydığı gözlemlenmiştir. Ortamda SDS yokken ζ -potansiyeli -37,3

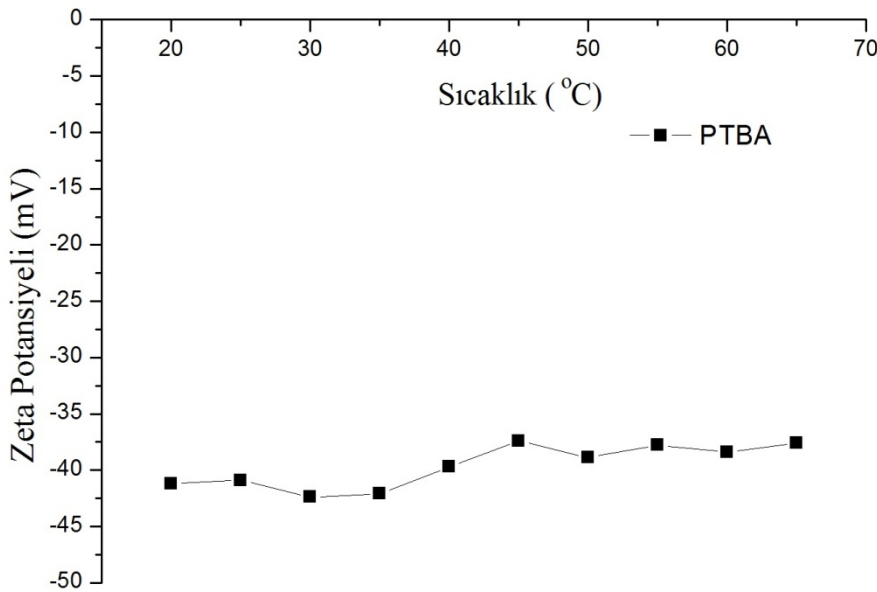
mV değerinden başlayarak 20 ppm SDS derişiminde -43,2 mV değerine ulaştığı gözlenmiştir.

PTBA_(aq) taneciklerin dağıtıldığı dispersiyon ortamına Triton X-100 yüzey aktif maddesi ilavesiyle ζ -potansiyeli değerlerinin -35,8 mV'dan -19,4 mV değerine kadar düştüğü ve dispersiyona kararsızlık verdiği görülmektedir. Bu sonuç yüksüz olan Triton X-100'ün PTBA taneciklerin yüzeyine adsorbe olarak ortamda mevcut olan 10^{-3} M NaCl'den kaynaklanan Cl⁻ iyonları ile yer değıştirmesi sonucunda elektriksel çift tabakadaki iyon yoğunluğunu azaltmasına atfedilebilir.

Sonuç olarak, PTBA taneciklerin SDS varlığında sulu ortamda dağıtılmasının daha kararlı kolloidal dispersiyonlar hazırlanmasını sağlayabileceğı söylenebilir.

4.12.4. Zeta (ζ)-potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık kolloidal dispersiyonların kararlılıkları ve çökelme hızları üzerinde etkisi olan bir parametredir. PTBA_(aq) dispersiyonunun ζ -potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi elektriksel çift tabakayı baskılayabilmek için 10^{-3} M NaCl varlığında gerçekleştirilen elektrokinetik ölçümler ile 20 ile 65°C sıcaklık aralığında araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. ζ -potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi ($c_{NaCl}=10^{-3}$ M)

Sıcaklık, Brown hareketleri, viskozite, dielektrik sabiti ve iyon adsorpsiyonu gibi çeşitli parametrelerin değişiminde etkilidir [122]. Sıcaklığın artması ile elektrik çift tabaka kalınlığı ve ortam viskozitesinin azalması sonucu koloidal kararlılık azalabilirken, Brown hareketlerinin artması ise koloidal kararlılığı artabilir. Bu nedenle sıcaklığın değişmesi ζ -potansiyeli değerlerini artırabilir, azaltabilir ya da etki etmeyebilir.

Sıcaklık artışının sulu ortamda dispers olmuş PTBA_(aq) taneciklerin ζ -potansiyelinde çok büyük değişimlere neden olmadığı ve ζ -potansiyeli değerinin 20°C de -41 mV değerinden başlayan +65°C de -38 mV değerinde son bulduğu anlaşıldı.

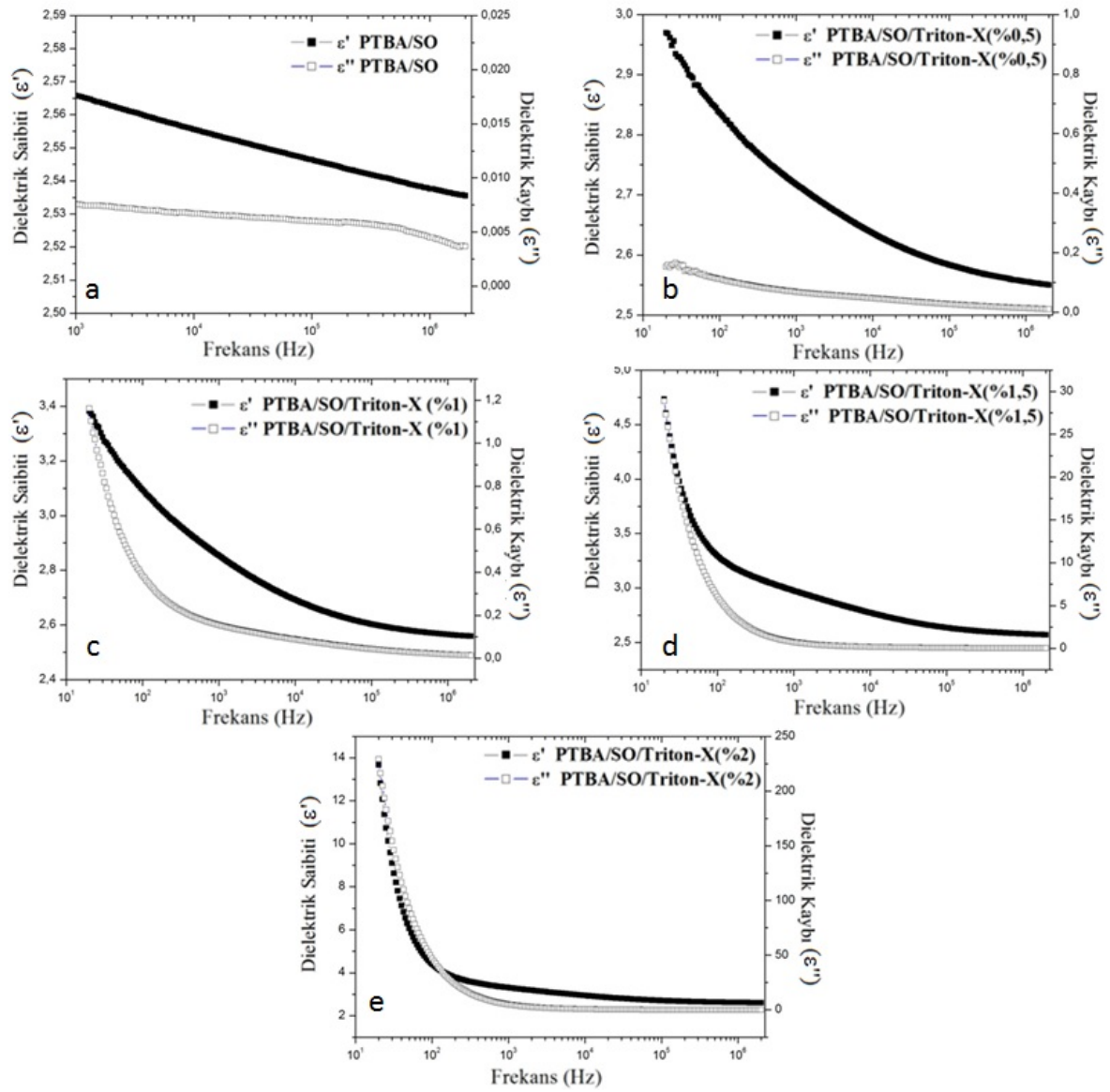
4.13. Dielektrik Sabiti Ölçümleri

Dielektrik özelliklerin ortaya çıkarılmasının ER uygulamaları için önemli olduğu Bölüm 2.7’de değinilmişti. Özet olarak iyi bir ER etki için ϵ' - f grafiğinden mümkün olduğunca büyük $\Delta\epsilon$ değerinin oluşması ve ϵ'' - f grafiğinde ise 100-1x10⁵ Hz aralığında bir durulma piki gözlenmesi gerekmektedir.

PTBA/SO ve PTBA/SO/Triton-X sistemleri için ϵ' ve ϵ'' değerlerinin frekans ile değişimi Şekil 4.19’da verilmiştir. Şekil 4.19a’da görüldüğü gibi $\Delta\epsilon$ değerinin PTBA/SO dispersiyon sistemi için 3×10^{-2} gibi küçük çıkması PTBA’nın polarlanabilirliğinin zayıf olduğunu göstermektedir. Bu sonuç doğrultusunda PTBA/SO sisteminin yapılacak ER ölçümlerde istenilen düzeyde aktivite göstermeyeceği öngörülmüştür. Bu nedenle PTBA/SO dispersiyon ortamına promoter olarak Triton X-100’den farklı hacim kesirlerinde (% 0,5-2) ilave edilerek hazırlanan PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemlerin dielektrik özellikleri tekrar incelenmiştir. Şekil 4.19b-e’de görüldüğü gibi %0,5; %1; %1,5 ve %2 hacim kesirlerinde Triton X-100 içeren dispersiyon sistemleri için $\Delta\epsilon$ değerleri sırasıyla 0,4; 0,8; 2,2 ve 11 değerlerine yükselmiştir. $\Delta\epsilon$ değerlerinin Triton X-100 varlığında yüksek çıkması, yüzey aktif maddenin dağılmış haldeki PTBA tanecikleri için polarizlenebilirliği artırarak, fibril yapı oluşumunu kolaylaştırdığını göstermektedir. Bu durumu açıklayabilmek için optik mikroskop (OM) görüntüleri alınmış ve Bölüm 4.13’de tartışılmıştır.

Şekil 4.19a ve b’den görülebileceği gibi Triton X-100 içermeyen ve %0,5 Triton X-100 içeren dispersiyonların ϵ'' - f spektrumunda herhangi bir durulma piki oluşmadığı

görülmektedir. Şekil 4.19c-d'den ise durulma piklerin oluşmasına rağmen LCR metrenin uygulayabildiği $20\text{-}10^6$ Hz frekans aralığında meydana gelmediği ve 20 Hz altında görülebileceği anlaşılmaktadır. Choi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada polianilin/SO dispersiyon sistemi için benzer sonuçlar elde edilmiştir [123]. Bu durumda Eşitlik 2.10 yardımıyla polarizasyon hızının 8×10^{-3} s'den daha fazla olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuçlar PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemlerinin ER uygulamalarda arzu edilen zincir yapısının oluşacağını ancak biraz zaman alacağını göstermektedir. Bu sonuç ER tepki süresi deneylerinde (Bölüm 4.17.1) kendisini göstermiştir.

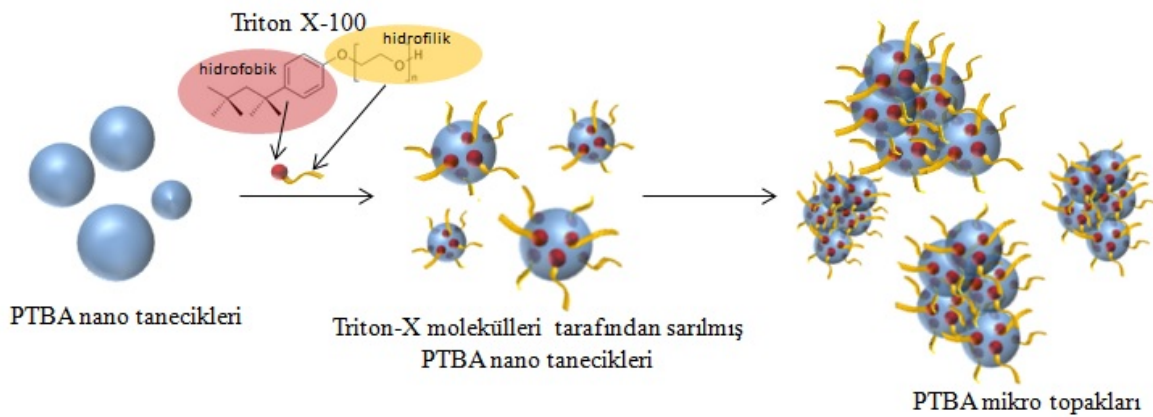


Şekil 4.19. (a) PTBA/SO; (b,c,d,e) PTBA/SO/Triton-X sistemlerinin dielektrik spektrumları

Hacimce %1,5 ve %2 Triton X-100 içeren PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemlerinde PTBA taneciklerinin bir araya gelerek topaklandıkları, bunun sonucunda ise dispersiyon sisteminde katı ve sıvıların net bir şekilde faz ayrımı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç sonraki aşamalarda gerçekleştirilecek olan ER ölçümlerinde istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle ER çalışmalarında hacimce %1 Triton X-100 içeren PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi kullanılmıştır.

4.14. Optik Mikroskop Sonuçları

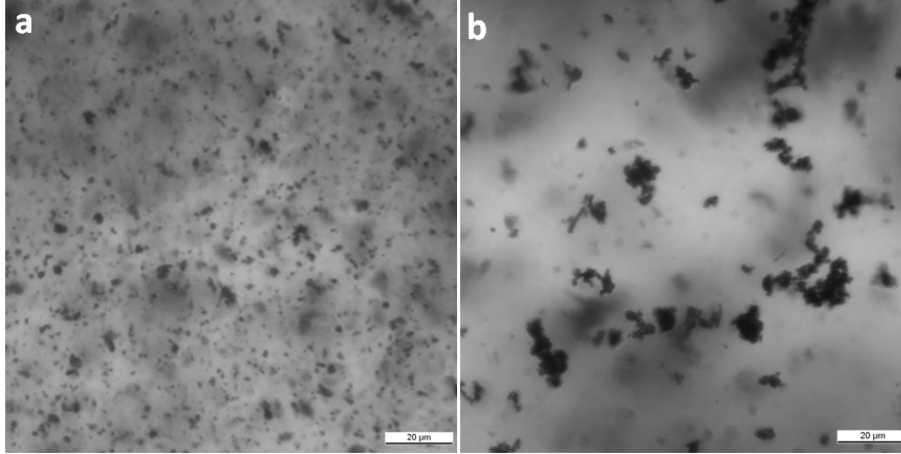
Yüzey aktif maddenin polarizasyona etki mekanizmasını incelemek amacıyla PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin OM görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.21'den de görülebileceği gibi Triton X-100 ilavesi ile PTBA tanecikleri mikro topaklar (cluster) oluşturmaktadır. Mikro topakların oluşması yüzey aktif maddenin köprü yapısı oluşturarak PTBA taneciklerini bir araya getirmesinden kaynaklanabileceği düşünülmüş ve şu mekanizma önerilmiştir (Şekil 4.20): yüzey aktif maddenin hidroksil ucu PTBA yapısında bulunan $-B(OH)_2$ grubu ile H-bağı yaparken, aromatik baş kısmı ise diğer PTBA ana zincirlerinin hidrofobik kısımları ile etkileşim halindedir ve böylece taneciklerin bir araya gelmesini sağlamaktadır.



Şekil 4.20. PTBA/SO dispersiyon sistemine Triton X-100 eklenmesi mikro topakların oluşumu

Sonuç olarak, Triton X-100 ilavesi mikro topakların oluşmasıyla beraber dipol grupların bir araya gelerek daha kuvvetli polarizasyon kuvvetinin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu durum PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminde ER etkinin yüzeyler arası

polarizasyondan değil de daha çok Bölüm 2.7’de tartışılan Debye polarizasyonundan kaynaklanabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır.



Şekil 4.21. OM görüntüleri a) PTBA/SO, b) PTBA/SO/Triton-X

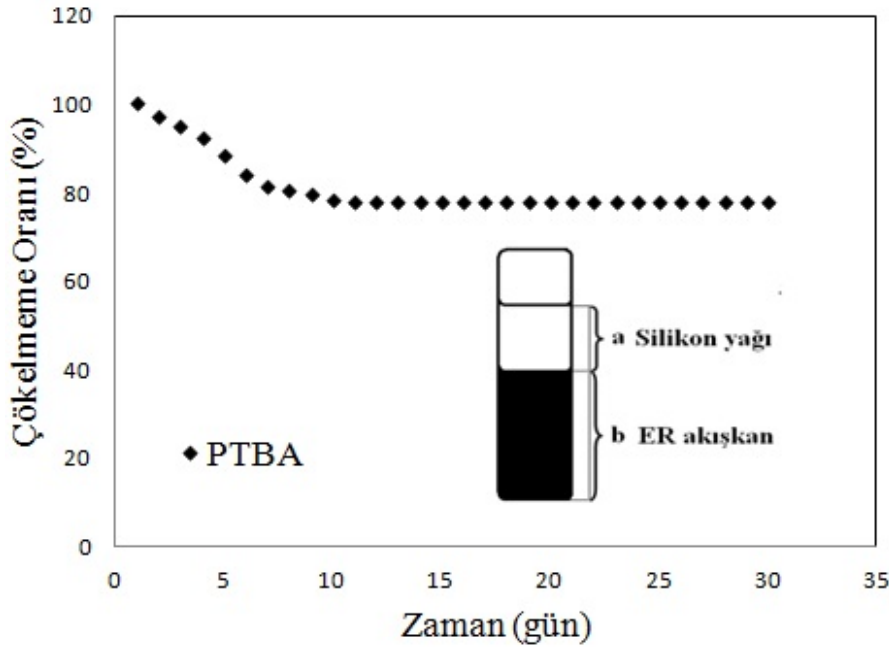
4.15. Susuz Ortamda (ζ)-Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Bu tez kapsamında sentezlenen PTBA taneciklerden ER aktif akışkanların hazırlanması amaçlanmıştır. ER akışkanlarda dispersiyon ortamı olarak yalıtkan SO kullanıldığından, PTBA taneciklerin SO ortamındaki ζ -potansiyeli değerleri ve kolloidal kararlılıkları da uzun süreli kullanımlar açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle SO ortamında hazırlanan dispersiyonların ζ -potansiyel değerleri belirlenmiştir. PTBA/SO ve PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemlerinin ζ -potansiyel değerleri sırasıyla -68 mV ve -26 mV olarak belirlenmiştir. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin ζ -potansiyel değerinin daha küçük çıkması, sisteme Triton X-100 ilavesi ile PTBA taneciklerinin bir araya gelerek daha büyük topaklar oluşturması (Şekil 4.21) sonucu elektroforetik hızının azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç PTBA/SO sisteminin kolloidal olarak daha kararlı olabileceğini, PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için ise kolloidal kararlılığın istenilen düzey olan -30 mV değerine yakın olduğunu göstermektedir.

4.16. Çökelmeme Kararlılıkları Sonuçları

PTBA/SO/Triton-X kolloidal dispersiyonu oda sıcaklığında bekletilmiş; zamanın bir fonksiyonu olarak dispersiyonda oluşması beklenen faz ayrımı 30 gün süresince ölçülmüş ve elde edilen sonuç Şekil 4.22’de verilmiştir.

PTBA/SO/Triton-X sisteminde çökelmeme kararlılığı ilk 7 gün içerisinde sabit oranda düşerek %77 olarak belirlenmiş, bu oranın geri kalan 30 gün boyunca sabit kaldığı gözlenmiştir. SO ortamında belirlenen PTBA/SO/Triton-X sisteminin ζ -potansiyel değerinin (-26,3 mV) kolloidal kararlılığın zayıflamaya başladığı aralıkta ($+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$) çıkmış olmasından dolayı dispersiyonda gözlenen bu çökme beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4. 22. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin çökelmeme kararlılığı oranları

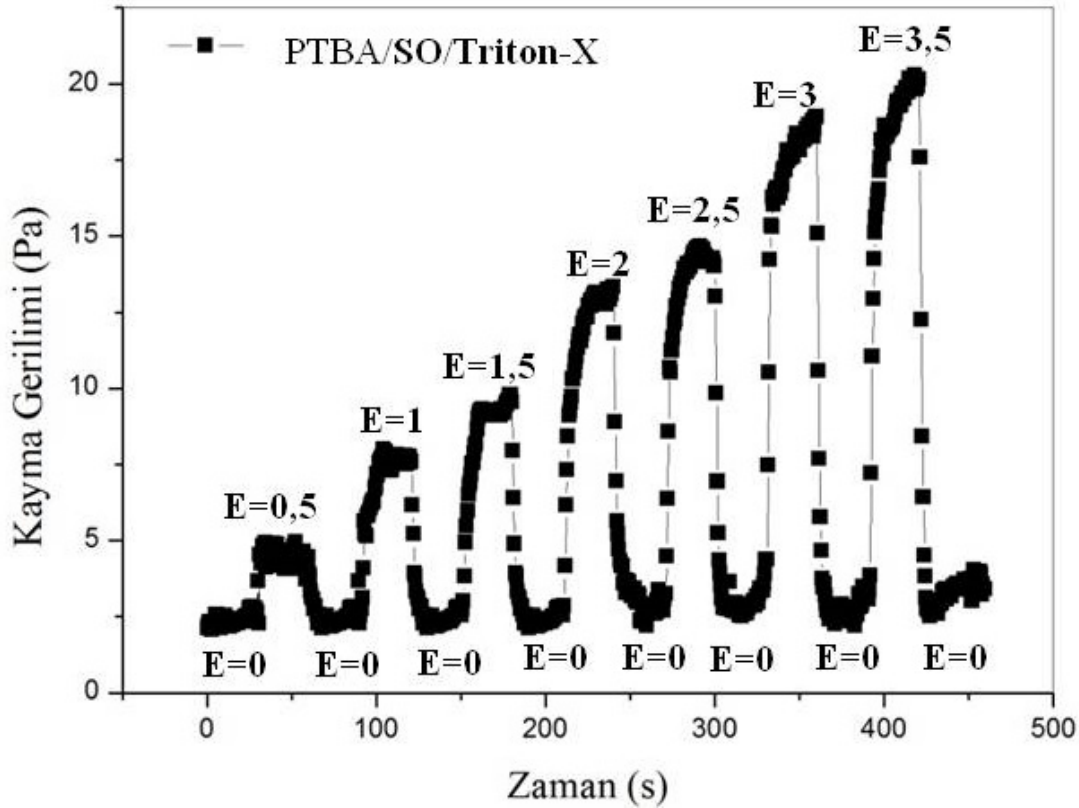
4.17. Elektoreoloji Sonuçları

Sentezlenen PTBA taneciklerin yalıtkan silikon yağı (SO) içinde dağıtılmasıyla, hacimce $\phi = \%5$ PTBA/ $\%1$ Triton X-100 içerecek şekilde hazırlanan PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin elektoreolojik akış davranışı üzerine kayma hızı (shear rate), kayma gerilimi (shear stress), dış elektrik alan kuvveti, sıcaklık, zaman ve frekans gibi

çeşitli parametrelerin etkisi paralel plate tork-elektroreometre ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

4.17.1. Dispersiyonların elektrik alan kuvvetine tepki sürelerinin belirlenmesi

Uygulama alanlarında ER akışkanların en önemli özelliklerinden birisi uygulanan dış elektrik alan kuvvetini algılayıp tepki verme süresidir. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için farklı elektrik alan kuvvetlerinde kayma gerilimi değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiş, dispersiyonun dışarıdan E uygulandığında ve kaldırıldığında verdikleri tepki süreleri belirlenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.23’de verilmiştir. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemlerine 30 s aralıklarla elektrik alan uygulanıp ($E = 0-3,5$ kV/mm, 0,5 kV/mm artışlarla) daha sonra bu elektrik alan kaldırılarak dispersiyonun kayma geriliminde meydana gelen anlık değişimler zamanın bir fonksiyonu olarak izlenmiş ve dispersiyonun dış elektrik alan kuvvetlerine tepki süreleri ölçülmüştür.



Şekil 4.23. PTBA/SO/Triton-X dispersiyonu için kayma geriliminin zamanla değişimi ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$)

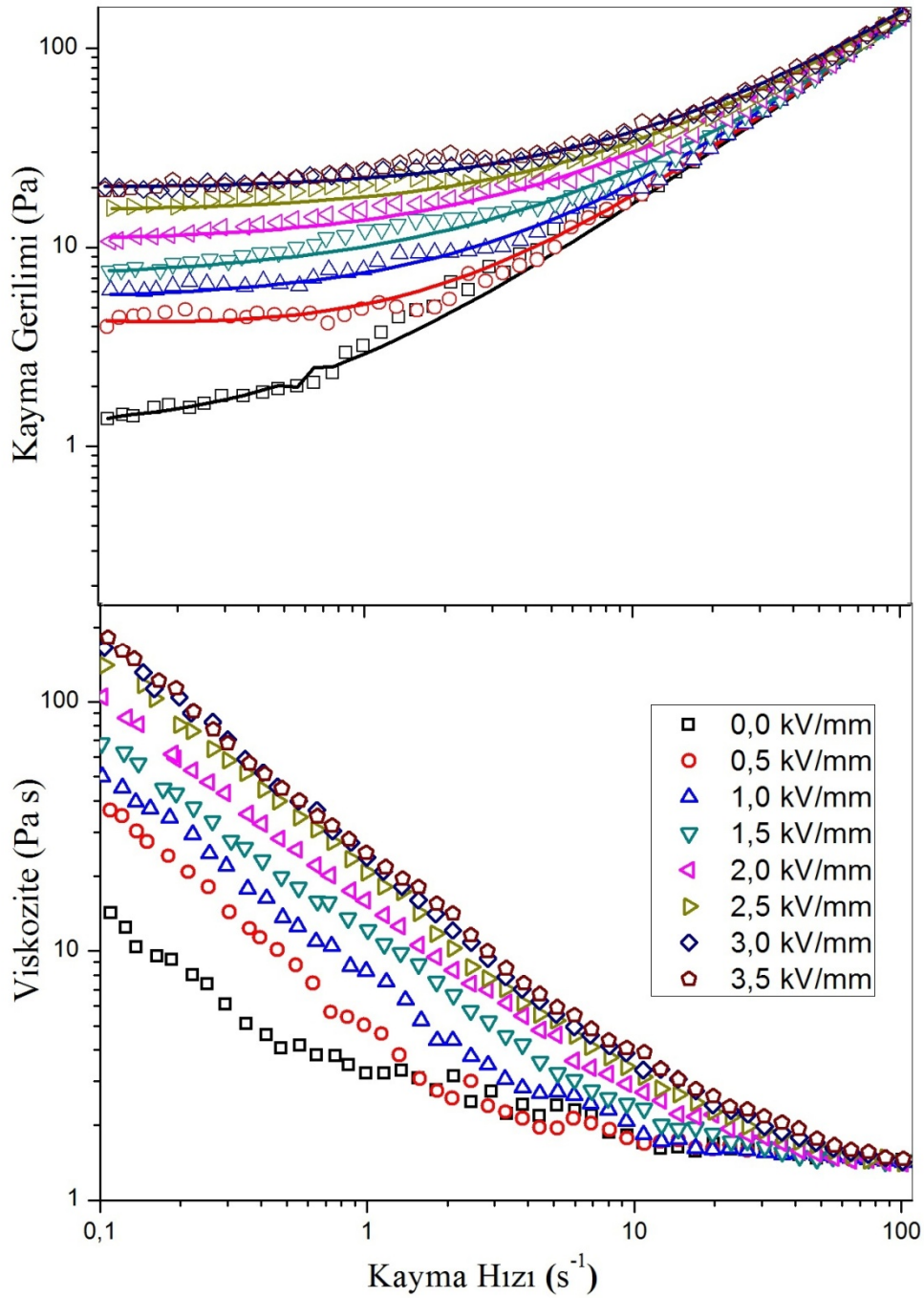
Sonuç olarak, beklenildiği gibi dispersiyon sisteminin kayma gerilimlerinde $E = 0$ kV/mm iken anlık düşüş, $E \neq 0$ kV/mm iken anlık artışlar gözlenmiştir. Elektrik alan uygulandığında kayma gerilim değerlerinin 1 s'nin altında anında artış gösterdiği fakat kayma hızı altında dispersiyondaki taneciklerin düzenlenerek ER yapıyı oluşturabilmesi için zamana ihtiyaç duyduğu anlaşılmıştır. Dielektrik analizlerinde PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için durulma pikinin 20 Hz'in altında çıkmasından dolayı, bu durumun ortaya çıkabileceği öngörülmektedir. Ayrıca elektrik alan kuvveti arttıkça kayma gerilimi değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir.

E kaldırıldığında da kayma gerilimi değerleri hızlıca düşüş göstermekte fakat polarlanan taneciklerin etkileşimleri sonucu oluşan yapının tamamen yıkılmasının da zaman aldığı gözlenmektedir. Liu ve diğerlerinin merkez/kabuk yapıli monodispers kopolimer/silika taneciklerinin oluşturduğu dispersiyonların ER tepki süreleri üzerine yaptıkları bir çalışmada da benzer tepki süresi davranışları rapor edilmiştir [124].

4.17.2. Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi

ERA'ların $0,1-100 \text{ s}^{-1}$ kayma hızı aralığında gösterdiği davranış belirgin olarak incelenemediğinden bu aralıkta iyi bir reolojik özellik gösterip göstermedikleri anlaşılabilmektedir. Bu amaçla, PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin farklı elektrik alan kuvvetleri ($E = 0-3,5 \text{ kV/mm}$) altında kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.24'de görüldüğü gibi, PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin artan E değerleriyle kayma gerilimi değerlerinin arttığı bu artışın belirli kayma hızı değerlerinden sonra baskın olduğu gözlenmiştir. Dispersiyon sistemin elektrik alan zorlanmış (electric field induced) viskozitelerinin artan E ile arttığı ve artan kayma hızı ile de azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlardan dispersiyonunun kayma incelmesi türünden non-Newtonian akış davranışı gösterdiği anlaşılmaktadır.

ER sıvıların $E = 0 \text{ kV/mm}$ ve $E \neq 0 \text{ kV/mm}$ durumları için katımsı-sıvımsı geçişi nedeniyle elektrik alan kuvveti altında akma gerilimi (τ_y) değişimini izleyip ER aktivitesini belirlemek önemlidir [125]. Şekil 4.24'de kayma gerilimi-kayma hızı akış eğrilerinden görüldüğü gibi dispersiyon sistemleri için artan elektrik alan kuvveti ile τ_y değerlerinde artışlar gözlenmiştir.



Şekil 4.24. PTBA/SO/Triton-X Dispersiyon sisteminde kayma gerilimi ve viskozite üzerine kayma hızının etkisi, düz çizgiler CCJ modeline göre kayma gerilimi-kayma hızı fit eğrileri ($T=25^{\circ}\text{C}$)

PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin τ_y değeri $E = 0$ kV/mm 1,5 Pa iken $E = 3,5$ kV/mm değerinde 20 Pa değerine çıktığı görülmektedir. Uygulanan E ile τ_y değerinin artması indüklenen polarizasyon kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır [126] ve PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin Bingham akış davranışına sahip olduğunu göstermektedir. Kayma gerilimi bir malzemede akış için gerekli gerilim değerini ve sıvının

dış deformasyonlara karşı direnme gücünün bir ölçüsüdür. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin kayma gerilimi $E = 3,5$ kV/mm altında ve 100 s^{-1} kayma hızı değerinde 148 Pa değerine ulaşmıştır.

Cho ve arkadaşları Bingham akışkan modelinden yola çıkarak ERA'lar için Cho-Choi-Jhon (CCJ) modeli olarak bilinen bir model geliştirmişlerdir ve bu modelin ER sistemler için en uygun model olduğu rapor edilmiştir [127]. Bu modele göre kayma hızı altı parametreye bağlıdır ve şu eşitlik ile verilir:

$$\tau = \frac{\tau_y}{\left(1 + (t_1 \dot{\gamma})^\alpha\right)} + \eta_\infty \left(1 + \frac{1}{(t_2 \dot{\gamma})^\beta}\right) \dot{\gamma} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte t_1 ve t_2 zaman sabitleri; $\dot{\gamma}$ kayma hızı; τ_y akma gerilimi; η_∞ sonsuz kayma hızındaki viskozite; α kayma gerilimindeki azalma ile ilgili bir sabit ve β ise $0 < \beta \leq 1$ aralığında olan yüksek kayma hızı bölgesi için bir sabittir. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi içi elde edilen kayma gerilimi akış eğrilerinin bu model ile uyumlu olduğu Şekil 4.24'de kayma gerilimi-kayma hızı akış eğrilerinden görülmektedir.

4.17.3. Sıcaklığın kayma gerilimi üzerine etkisi

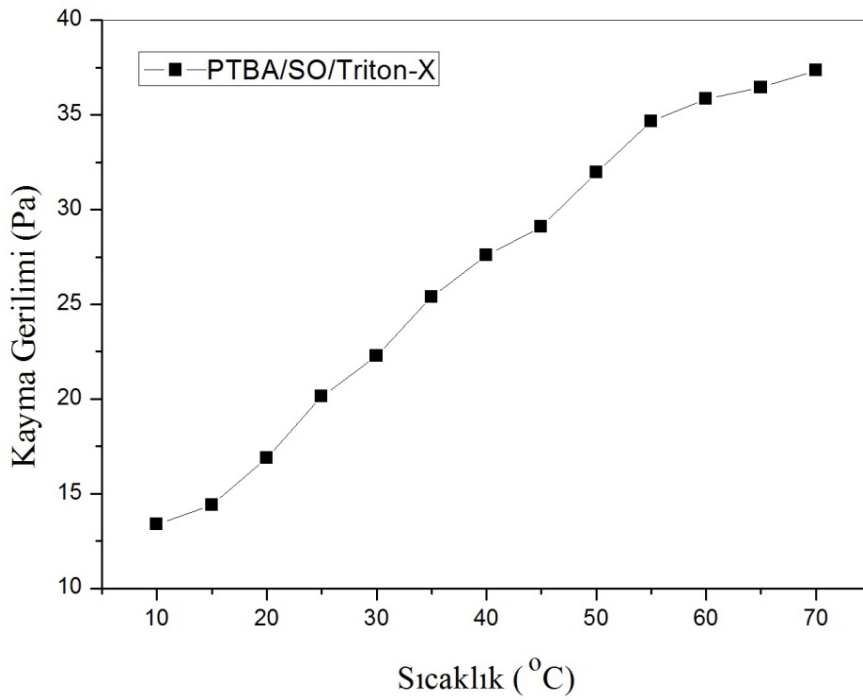
Sıcaklık ERA'nın fiziksel özelliklerini ve tanecikler arası etkileşim kuvvetlerini etkileyebileceğinden dolayı ER aktiviteyi değiştirebilen önemli etkenlerden biridir. Sıcaklığın aşağıdaki etkilerinden dolayı ER performansı üzerine artırıcı veya azaltıcı etkisi süz konusu olabilir:

- (i) Sıcaklık artışı ile kaçak akım yoğunluğunun, dielektrik sabitinin ve iletkenliğin artması, tanecik polarizasyonunun artmasına ve daha iyi bir ER performansın ortaya çıkmasına sebep olabilir. Ancak kaçak akım yoğunluğu ve iletkenliğin çok artması güç kaybına neden olarak ER performansı düşürür,
- (ii) Sıcaklık artışı taneciklerin termal hareketliliğinin artmasına sebep olarak taneciklerin plakalar arasında kararlı-düzenli-kolon şeklinde lifsi yapılar oluşturmalarını güçleştirir ve sıvının ER performansını düşürebilir,

- (iii) Sıcaklık artışı ortam viskozitesinin azalmasına sebep olarak uygulanan E ile taneciklerin yönlenebilirliğini, polarlanabilirliğini ve daha kolay zincir yapısı oluşturmasını sağlayarak ER performansı arttırabilir [128].

Sonuç olarak sıcaklığın ER performansa etkisi, tanecik ve ortamın yukarıda bahsedilen fiziksel özelliklerinin sıcaklık ile nasıl değiştiğine ve hangi arttırıcı ya da azaltıcı faktörlerin daha baskın olduğuna bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda ve uygulanan E altında PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin güç kaybına uğrayıp uğramadığını araştırmak amacıyla kayma geriliminin sıcaklık artışı ile değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuç Şekil 4.25’de verilmiştir.

PTBA/SO/Triton-X sistemi için $E = 2,5$ kV/mm altında incelenen sıcaklık aralığında ($T = 10-70$ °C) kayma gerilimi 13 Pa’dan başlayıp, 37 Pa değerinde son bulmuştur. Sıcaklık artışıyla kayma gerilimlerinin artması, artan sıcaklık ile taneciklerin artan polarizasyonunun baskın gelmesi ve dağılmış taneciklerin iletkenliklerindeki artışın neden olmuş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.25. PTBA/SO/Triton-X Dispersiyon sistemlerinin kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi ($\dot{\gamma} = 1,0$ s⁻¹; $E = 2,5$ kV/mm).

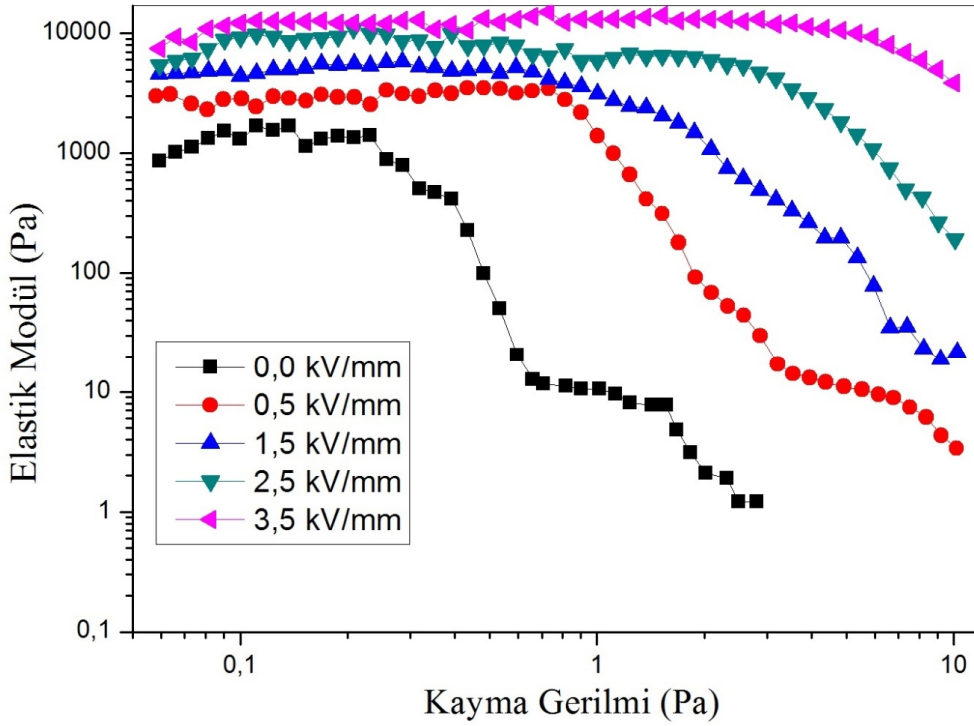
4.17.4. Viskoelastik (Titreşim-Sönümleme) özelliklerinin belirlenmesi

Dinamik viskoelastik özellikler ERA’larda araştırılan önemli reolojik parametrelerden biridir. Dinamik viskoelastik (osilasyon) ölçümler malzemelerin yapısal ve dinamik özelliklerini anlama açısından önemli bilgiler verir. Dinamik viskoelastik ölçümlerde iki paralel plaka arasındaki örneğe belirli bir frekansta sinüsoidal kayma deformasyonu uygulanır. Ölçümün gerilim ya da gerinim kontrollü olmasına göre, malzeme içinde oluşan gerinim ya da gerilim ölçülür.

Belirli bir frekans değerinde zamana bağlı gerilim tepkisini ölçmek malzemelerin farklı davranışlarını göz önüne serer. Eğer malzeme katı ise gerilim, gerinim deformasyonu ile doğru orantılı olarak değişir. Saf viskoz sıvılarda ise gerilim, gerinim deformasyonu hızı ile doğru orantılıdır ve orantı sabiti sıvının viskozitesine eşittir. Belirli bir frekansta viskoelastik malzemenin davranışı katımsı hal ile ilgili olan elastik modülü (G' , deformasyon prosesi süresince malzemedeki depolanan deformasyon enerjisinin göstergesi) ve sıvımsı hal ile ilgili olan viskoz modül (G'' , deformasyon prosesi süresince malzemenin kaybettiği deformasyon enerjisinin göstergesi) ile karakterize edilir.

Dinamik modül değerlerinin frekansa bağıllığı, malzemelerin yapısı içinde değişime yol açmayacak ve modül değerlerinin de deformasyona bağlı olmadığı lineer viskoelastik bölgede (LVB) incelenmelidir. LVB ise G' ve G'' değerlerinin sabit kaldığı gerilim aralığıdır ve bu aralıkta malzemelerin içindeki deformasyonlar tersinirdir. Gerilim değeri LVB’yi aştığında G' ve G'' değerleri malzeme yapısı içinde meydana gelen tersinmez değişimler nedeniyle hızlı bir şekilde azalır.

Dinamik viskoelastik ölçümlerden, öncelikle PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin LVB aralığı sabit frekansta ($f=1$ Hz) ve farklı elektrik alan kuvvetlerinde ($E = 0-3,5$ kV/mm, 1 kV/mm artışlarla) gerilim taraması yapılarak tespit edilmiştir (Şekil 4.26).

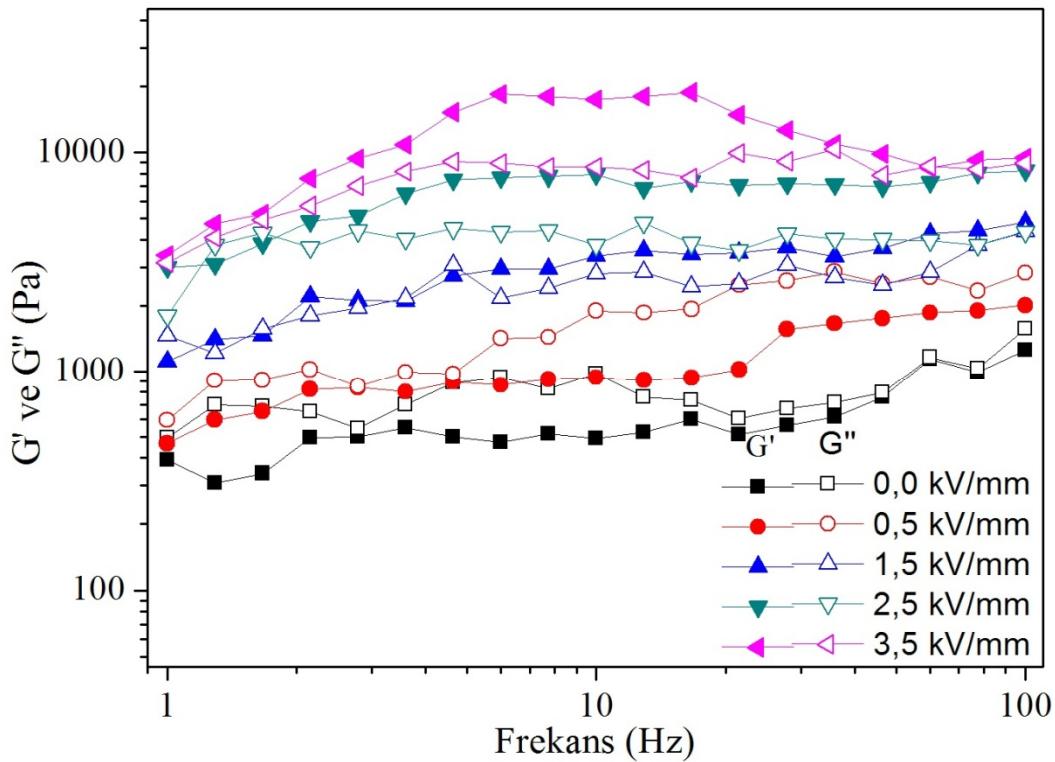


Şekil 4.26. PTBA/SO/Triton-X dispersiyonunun kayma gerilimi ile elastik modülün değişimi ($E = 0-3,5$ kV/mm, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $f=1$ Hz)

Elektrik alan yokken ($E = 0$ kV/mm), PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için G' çok küçük değerlerde başlamış ve kayma gerilimi arttıkça bu değer düşmeye devam etmiştir. Uygulanan elektrik alan kuvveti arttıkça daha kuvvetli zincir yapının oluşmasından dolayı G' değerlerinin de arttığı görülmektedir. Elektrik alan uygulandığında G' değerlerinin belli bir kayma gerilimi değerine kadar (τ_c) sabit kaldığı görülmektedir. τ_c , malzeme için G' değerinin sabit kaldığı maksimum gerilim değeridir ve LVB'nin sınır noktasıdır. τ_c değerinden daha büyük gerilimler uygulanması yapının bozulmasına yol açmış ve belli bir değerden sonra fibril yapının yıkılması ile G' değerinde azalmalar gözlenmiştir. G' değerindeki bu azalmalar τ_c değerinden sonra, malzemenin elastik özelliğini kaybettiğini ve viskoz bir malzeme gibi davranmaya başladığını göstermektedir. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için $E = 0$ kV/mm değerinde τ_c gözlemlenmezken, $E = 0,5$; $1,5$; $2,5$ ve $3,5$ kV/mm de sırasıyla $\tau_c = 0,9$ Pa; $1,2$ Pa; 4 Pa ve 8 Pa olduğu belirlenmiştir.

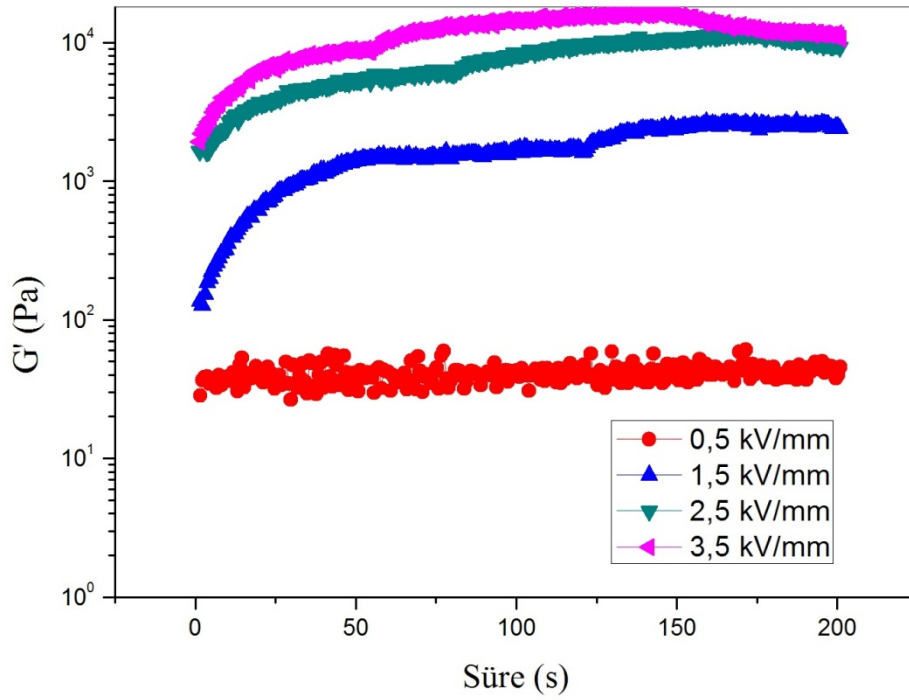
Farklı elektrik alan kuvveti altında PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin G' ve G'' değerlerinin frekansa bağlılığı Şekil 4.27'de verilmiştir. $f = 1-100$ Hz aralığında frekans taraması dispersiyon sistemi için LVB de incelenmiştir. $E = 0$ ve $0,5$ kV/mm iken PTBA/SO/Triton-X dispersiyonunun G'' değeri G' değerinden biraz büyük çıkarken G' ve

G'' değerleri artan frekansla arttığı görülmektedir. Bu durum malzemenin zayıf bir elastik davranış sergilediğini gösterir. Uygulanan E arttıkça PTBA/SO/Triton-X dispersiyonun G' değerlerinin G'' değerlerinden büyük olduğu, G' ve G'' değerlerinin artan frekansla büyük ölçüde sabit kaldığı görülmektedir. Bu durum malzemelerin elastik davranış sergilediğini, elektrik alan ile SO içinde dağılan PTBA taneciklerinden oluşan lifsi yapının etkin bir şekilde tanecik-tanecik etkileşimleri üzerinden elastik kuvveti ilettiğini ya da dağıttığını gösterir.



Şekil 4.27. PTBA/SO/Triton-X dispersiyonunun çeşitli elektrik alan kuvveti altında frekans ile G' ve G'' değerlerinin değişimi ($T = 25^\circ\text{C}$)

PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemleri için zamanın bir fonksiyonu olarak değişen elastik modül değerleri Şekil 4.28'de verilmiştir. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminde yaklaşık 50 s ye kadar uygulanan elektrik alan kuvvetindeki artışa paralel olarak elastiklik modüllerinde hafif artışlar, daha sonra ise durulmalar gözlenmiştir. Bu durum da PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin uygulanan E ile depolama özelliğinin ortaya çıktığını, bu özelliğin E deki artışlarla arttığını ve visko-elastik bir malzeme gibi davrandığını göstermektedir.



Şekil 4.28. PTBA/SO/Triton-X dispersiyonunun çeşitli elektrik alan kuvveti altında durulma modülü değerlerinin zamanla değişimi ($T = 25^{\circ}\text{C}$)

Viskoelastiklik ölçümlerinden PTBA/SO/Triton-X sisteminin hedeflendiği şekilde akıllı malzeme olarak hazırlanabildiği ve titreşim sönümleme kapasitesine sahip olduğu anlaşılmıştır.

4.17.5. Sürünme ve sürünme-geri kazanım sonuçları

Bir malzeme üzerine uygulanan birim alandaki kuvvete gerilim, gerilim altındaki malzemenin boyutunda meydana gelen deformasyon oranına ise gerinim denir. Malzemede gerilime ve gerinime bağlı davranışların yanı sıra zamana bağlı davranışların da malzemeyi karakterize etmede göz önüne alınması gerekir. Sürünme ve sürünme-geri kazanımı testi ile malzemelerin zamana bağlı doğası incelenir. Sürünme deneylerinde, izotermal şartlar altında malzemeye anlık sabit gerilim uygulanır ve uygulanan süre boyunca gerinimin zamanla değişimi kaydedilir. Sürünme-geri kazanım kısmında ise, malzemeye uygulanan anlık gerilim kaldırılır ve zamana bağlı gerinimdeki değişimler izlenir. Malzemelerin sürünme testine göstereceği tepki, malzemelerin moleküler yapısına, gerilimin büyüklüğüne, gerilimin uygulanma süresine, sıcaklığa ve malzemelerin morfolojik yapısının amorf veya kristalin olmasına bağlıdır.

PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemlerinde çeşitli elektrik alan kuvvetleri altında deformasyon ve deformasyon geri kazanım özelliklerini belirlemek için sürünme ve sürünme-geri kazanım testleri gerçekleştirildi. Testlerde, $t = 100$ s süre ile $\tau_0 = 2$ Pa sabit bir gerilim uygulanmış ve zaman ile deformasyon (gerinim, γ) ölçülmüş ardından uygulanan gerilim kaldırılarak ($\tau_0 = 0$ Pa) zaman ile malzemedeki gerinim izlenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.29’de verilmiştir.

PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminde $\tau_0 = 2$ Pa gerilim altında $E = 0$ kV/mm iken, gerilim kaldırılana kadar gerinim lineer olarak artmış ve gerilim kaldırıldığında ise, o noktaya kadar ulaşılan gerinim değeri sabit kalmış olup zamanla değişmemiştir. Bu da $E = 0$ kV/mm iken uygulanan gerilim ile PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin viskoz bir malzeme gibi davrandığını ve akış gösterdiğini belirtmektedir. Dispersiyon sistemine uygulanan E artışı ile malzeme içinde oluşan gerinim değerlerinde azalma ve geri kazanılan gerinimde de artmalar gözlenmektedir. Bu nedenle plastik gerinim azalırken, elastik gerinim E artışı ile artmaktadır.

PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için farklı elektrik alan kuvvetleri altında uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak Eşitlik 4.3’den hesaplanan % geri kazanılan gerinimler (χ) Çizelge 4.2’de verilmiştir.

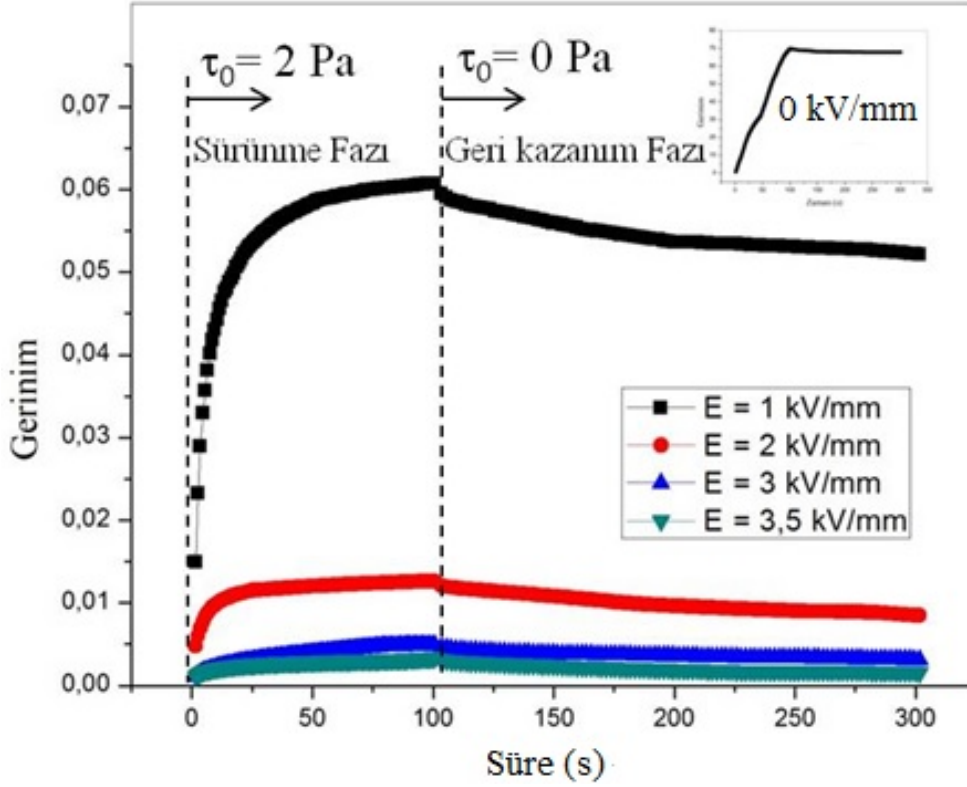
$$\% \chi = \frac{\gamma_i - \gamma_f}{\gamma_i} \times 100 \quad (4.3)$$

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

Çizelge 4.2. % geri kazanılan gerinim değerleri

Malzeme	χ (%)				
	E = 0 kV/mm	E = 1 kV/mm	E = 2 kV/mm	E = 3 kV/mm	E = 3,5 kV/mm
PTBA/SO/Triton-X	0	14	33	36	53

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi $\% \chi$ değeri E arttıkça artmıştır. Bu durum E uygulandığında oluşmuş olan zincir yapısının korunduğunu gösterir.



Şekil 4. 29. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için sürünme ve sürünme-geri kazanım eğrileri ($E = 0-3,5$ kV/mm, $T = 25^\circ\text{C}$, $\tau_0 = 2$ Pa)

Özet olarak bu tez çalışması ile elde edilen veriler doğrultusunda, boronik asit türevi olan PTBA'nın $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile kimyasal olarak sentezinin literatürden daha yüksek verimle gerçekleştiği yapılan çeşitli karakterizasyon çalışmaları ile anlaşılmıştır. Ayrıca PTBA'nın ısı, morfolojik ve yüzey özellikleri aydınlatılmış ve ortalama çapları 300 nm civarında olan PTBA taneciklerden oluştuğu anlaşılmıştır. Yapılan elektrokinetik çalışmalar ile sulu ortamda Na_2SO_4 tuzun ve SDS anyonik yüzey aktif maddenin ortama ilave edilmesi ile PTBA taneciklerinin kolloidal kararlılığının arttığı sonucuna varılmıştır. PTBA taneciklerinin SO içinde dağıtılması ile hazırlanan dispersiyon sisteminin dielektrik özellikleri LCR metre ile incelendiğinde, taneciklerin polarizasyon derecelerinin zayıf olduğu, ancak ortama ilave edilen iyonik olmayan yüzey aktif madde Triton X-100'ün polarizasyonu artırdığı anlaşılmıştır. Dispersiyonlara ait OM görüntüleri ortama ilave edilen yüzey aktif maddenin tanecik yüzeylerine adsorblanarak bir köprü vazifesi gördüğü ve taneciklerin bir araya gelerek mikro topakların oluşumuna neden olduğu görülmüştür.

Triton X-100 ilavesi ile polarizasyon derecesindeki artışın ise mikro topakların oluşumu ile dipol merkezlerin artması sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. Elektoreolojik çalışmalar için SO içinde hacimce %5 PTBA ve %1 Triton X-100 içeren PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin en uygun olduğu anlaşılmıştır. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemindeki taneciklerin ζ -potansiyel değeri -28 mV olarak belirlenirken, yapılan ölçümler neticesinde dispersiyon sisteminin 30 gün sonunda %77 çökelmeme kararlılığı oranına sahip olduğu görülmüştür. Elektoreolojik ölçümler ile PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin uygulanan E 'ye tepki verdiği ve akış özelliklerinin E 'nin büyüklüğüne bağlı olarak değiştiği görülmüş, bu nedenle akıllı sıvı olarak sınıflandırılabilceği sonucuna varılmıştır. Viskoelastik ölçümlerden elde edilen veriler bu çalışmada hedeflendiği şekilde PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin E uygulanması ile titreşim sönümleme kapasitesinin olduğunu ortaya çıkarmış ve endüstriyel titreşim sönümleme uygulamalarında kullanılabileceğini göstermiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu tez çalışmasında hedeflendiği şekilde, tiyofen-3-boronik asit monomeri ve $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ başlatıcısı kullanılarak poli(tiyofen-3-boronik asit) (PTBA) polimeri sentezlendi. Fiziksel ve morfolojik karakterizasyonları element analizi, XPS, ATR-FTIR, ^{11}B -NMR, XRD, TGA, SEM, TEM ve yoğunluk ölçümleri ile gerçekleştirildi. Karakterizasyon sonuçlarından PTBA boronik asit türevi polimerin başarıyla sentezlendiği sonucuna varıldı.
2. PTBA taneciklerin sulu ortamda oluşturdıkları dispersiyonların ζ -potansiyelleri üzerine çeşitli değerliklerdeki anyonik ve katyonik elektrolitlerin etkileri elektrokinetik ölçümler ile araştırıldı ve koloidal kararlılığın olması için gereken ζ -potansiyel değerlerine ($+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$) Na_2SO_4 tuzu varlığında erişildiği belirlendi. Sulu dispersiyon ortamlarına eklenen SDS ile ζ -potansiyeli değerlerinin daha negatif değerlere kayarken, CTAB ve Triton X-100 ilavesiyle dispersiyonların daha pozitif ζ -potansiyeli değerlerine kaydığı gözlemlendi.
3. Dielektrik sabiti ölçümlerinde, artan frekans değerlerine karşılık PTBA/SO sisteminde $\Delta\epsilon$ değerinin küçük çıktığı ve dielektrik kaybı değerlerinde durulma pikinin oluşmadığı gözlemlendi. Dispersiyon sistemine iyonik olmayan yüzey aktif madde Triton X-100 ilavesi ile hazırlanan PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sistemlerinde $\Delta\epsilon$ değerlerinin arttığı belirlendi. Bu durum dispersiyon ortamına Triton X-100 ilavesi ile dağılmış haldeki PTBA taneciklerin mikro topaklar oluşturarak artan dipol merkezlerin polarizlenmeyi sağlayarak, fibril yapı oluşumunu kolaylaştırmasına atfedildi. Mikro topakların oluşumu OM görüntüleri ile belirlendi.
4. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin 30 gün boyunca yerçekimine karşı %77 çökmememe oranı gösterdiği belirlenerek koloidal dispersiyonunun yer çekimine karşı zamanla kararlılığını büyük oranda koruduğu ve uzun süreli endüstriyel kullanımlara uygun bir ER akışkan oluşturabileceği sonucuna varıldı.
5. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin elektrik alana verdiği tepki süreleri takip edildi ve kayma hızı sıfır iken elektrik alan uygulandığında kayma gerilim değerlerinin 1 s'nin altında anında artış gösterdiği tespit edildi.
6. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin akma verimi değerlerinin artan E değeri ile arttığı ve Bingham türü akış davranışı gösterdiği ; artan kayma hızı ile ise kayma incilmesi türünden non-Newtonian akış davranışı gösterdiği sonucuna varıldı.

7. PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminde sıcaklık artışı ile kayma gerilimi değerlerinde artış gözlemlendi ve bu durum taneciklerde artan polarize edilebilirliğin baskın gelmesine ve sıcaklık artışı ile iletkenliklerindeki artışın neden olmuş olabileceği sonucuna varıldı.
8. Dinamik viskoelastik ölçümlerde kayma gerilimine karşı elastiklik modülü (G') değişiminin incelenmesi ile elektrik alan yokluğunda PTBA/SO/Triton-X dispersiyonunun G' değerinin hem zayıf hem de artan kayma gerilimi ile non-Newtonian azalma gösterdiği, depolama özelliği gösteremediği, uygulanan E artışı ile G' değerlerinin belirgin bir şekilde artış gösterdiği ve kritik kayma gerilimi değerlerine kadar sabit kaldığı, depolama ve titreşim sönümlenme özelliği gösterdiği, kritik kayma gerilimi değerlerinden sonra ise akma gösterdiği; bunun sonucu olarak da PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin akıllı sıvı olarak sınıflandırılabilceği sonucuna varıldı.
9. Sürünme ve sürünme-geri kazanım testlerinden PTBA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin lineer olmayan viskoelastik deformasyonlar gösterdiği, uygulanan E 'yi hafızasında tuttuğu ve bu nedenle de uzun süreli endüstriyel titreşim sönümlenme uygulamalarında akıllı malzemeler olarak kullanım hususunda viskoelastik ölçüm sonuçlarını desteklediği anlaşıldı. En yüksek % geri kazanım değeri $E=3,5$ kV/mm iken %53 olarak belirlendi.

Sonuç olarak, tez çalışmasında hedeflendiği şekilde PTBA bor türevi iletken polimeri başarıyla sentezlendi, kolloidal kararlı oldukları koşullar polar ve apolar ortamlarda belirlendi, dielektrik ve elektroeolojik özellikleri uzun süreli kullanımlar için modifiye edilerek, titreşim sönümlenme uygulamalarında kullanılabilecek yeni endüstriyel malzemeler olarak hazır hale getirildi.

KAYNAKLAR

1. Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 578-580.
2. Salaneck, W.R., Friend, R.H., Bredas, J.L. (1999). Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 319(6), 232-251.
3. Shirakawa, H. (2001). The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(14), 2575-2580.
4. MacDiarmid, A.G. (2001). "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(14), 2581-2590.
5. Heeger, A.J. (2001). Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture). *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(14), 2591-2611.
6. Good, C.D., Ritter, D.M. (1962). Alkenylboranes. II. Improved Preparative Methods and New Observations on Methylvinylboranes. *Journal of the American Chemical Society*, 84(7), 1162-1166.
7. Matsumi, N., Naka, K., Chujo, Y. (1998). Extension of pi-conjugation length via the vacant p-orbital of the boron atom. Synthesis of novel electron deficient pi-conjugated systems by hydroboration polymerization and their blue light emission. *Journal of the American Chemical Society*, 120(20), 5112-5113.
8. N. Matsumi, Y. Chujo. (2007). [pi]-Conjugated Organoboron Polymers via the Vacant p-Orbital of the Boron Atom. *Polymer Journal*, 40(2), 77-89.
9. Hall, D.G. (2005). **Structure, properties, and preparation of boronic acid derivatives. Overview of their reactions and applications**, in: D.G. Hall (Ed.) **Boronic acids: preparation and applications in organic synthesis and medicine**. Germany, Weinheim:WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
10. Hasegawa, U., Nishida, T., van der Vlies, A.J. (2015). Dual Stimuli-Responsive Phenylboronic Acid-Containing Framboidal Nanoparticles by One-Step Aqueous Dispersion Polymerization. *Macromolecules*, 48(13), 4388-4393.
11. Wang, J.Y., Chou, T.C., Chen, L.C., Ho, K.C. (2015). Using poly(3-aminophenylboronic acid) thin film with binding-induced ion flux blocking for amperometric detection of hemoglobin A1c. *Biosensors & Bioelectronics*, 63, 317-324.
12. Haddad, Y. (2000). **Intelligent Materials — An Overview, Mechanical Behaviour of Engineering Materials**. Netherlands: Springer.
13. Duff, A.W. (1896). The Viscosity of Polarized Dielectrics. *Physical Review (Series I)*, 4(1), 23-38.

14. Mäkelä., K.K. (1999). Characterization and Performance of Electrorheological Fluids Based on Pine Oils. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 10(8), 609-614.
15. Winslow, W.M. (1949). Induced Fibration of Suspensions. *Journal of Applied Physics*, 20(12), 1137-1140.
16. Liu, Y.D., Choi, H.J. (2012). Electrorheological fluids: smart soft matter and characteristics. *Soft Matter*, 8(48), 11961-11978.
17. Choi, H.J., Jhon, M.S. (2009). Electrorheology of polymers and nanocomposites. *Soft Matter*, 5(8), 1562-1567.
18. Yamaguchi, S., Wakamiya, A. (2006). Boron as a key component for new pi-electron materials. *Pure and Applied Chemistry*, 78(7), 1413-1424.
19. Chujo, Y. (1997). Hydroboration, haloboration and phenylboration polymerizations. *Macromolecular Symposia*, 118(1), 111-116.
20. He, X., Baumgartner, T. (2013). Conjugated main-group polymers for optoelectronics. *RSC Advances*, 3(29), 11334-11350.
21. Sundararaman, A., Victor, M., Varughese, R., Jäkle, F. (2005). A Family of Main-Chain Polymeric Lewis Acids: Synthesis and Fluorescent Sensing Properties of Boron-Modified Polythiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(40), 13748-13749.
22. Dou, C.D., Ding, Z.C., Zhang, Z.J., Xie, Z.Y., Liu, J., Wang, L.X.. (2015). Developing Conjugated Polymers with High Electron Affinity by Replacing a C-C Unit with a B C-N Unit. *Angewandte Chemie-International Edition*, 54(12), 3648-3652.
23. Crossley, D.L., Cade, I.A., Clark, E.R., Escande, A., Humphries, M.J., King, S.M., Vitorica-Yrezabal, I., Ingleson, M.J., Turner, M.L. (2015). Enhancing electron affinity and tuning band gap in donor-acceptor organic semiconductors by benzothiadiazole directed C-H borylation. *Chemical Science*, 6(9), 5144-5151.
24. Yin, X.D., Chen, J.W., Lalancette, R.A., Marder, T.B., Jakle, F. (2014). Highly Electron-Deficient and Air-Stable Conjugated Thienylboranes. *Angewandte Chemie-International Edition*, 53(37), 9761-9765.
25. Reus, C., Guo, F., John, A., Winhold, M., Lerner, H.W., Jakle, F., Wagner, M. (2014). Air- and Water-Stable, Fluorescent Oligomers of 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracene. *Macromolecules*, 47(11), 3727-3735.
26. He, B.R., Chang, Z.F., Jiang, Y.B., Chen, B., L P., Kwok, H.S., Qin, A.J., Zhao, Z.J., Qiu, H.Y. (2014). Impacts of intramolecular B-N coordination on photoluminescence, electronic structure and electroluminescence of tetraphenylethene-based luminogens. *Dyes and Pigments*, 101, 247-253.
27. Cheng, F., Bonder, E.M., Salem, S., Jäkle, F. (2013). Pyridine-Functionalized Luminescent Organoboron Quinolate Block Copolymers as Versatile Building Blocks for Assembled Nanostructures. *Macromolecules*, 46(8), 2905-2915.

28. Levine, D.R., Siegler, M.A., Tovar, J.D. (2014). Thiophene-Fused Borepins As Directly Functionalizable Boron-Containing π -Electron Systems. *Journal of the American Chemical Society*, 136(19), 7132-7139.
29. Itsuno, S. (2008). **Polymer-Supported Metal Lewis Acids**, *Lewis Acids in Organic Synthesis*. Germany, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
30. Itsuno, S., Kamahori, K., Watanabe, K., Koizumi, T., Ito, K. (1994). Polymer-supported chiral Lewis acids as asymmetric catalysts for diels-alder reactions of methacrolein with cyclopentadiene. *Tetrahedron: Asymmetry*, 5(4), 523-526.
31. Jäkle, F. (2006). Lewis acidic organoboron polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(9-10), 1107-1121.
32. Yamaguchi, S., Akiyama, S., Tamao, K. (2002). A new approach to photophysical properties control of main group element π -electron compounds based on the coordination number change. *Journal of organometallic chemistry*, 652(1-2), 3-9.
33. Cui, Y., Liu, Q.-D., Bai, D.-R., Jia, W.-L., Tao, Y., Wang, S. (2005). Organoboron Compounds with an 8-Hydroxyquinolato Chelate and Its Derivatives: Substituent Effects on Structures and Luminescence. *Inorganic Chemistry*, 44(3), 601-609.
34. Kahveci, Z., Islamoglu, T., Shar, G.A., Ding, R., El-Kaderi, H.M. (2013). Targeted synthesis of a mesoporous triptycene-derived covalent organic framework. *CrystEngComm*, 15(8), 1524-1527.
35. El-Kaderi, H.M., Hunt, J.R., Mendoza-Cortés, J.L., Côté, A.P., Taylor, R.E., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. (2007). Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *Science*, 316(5822), 268-272.
36. Frankland, E. (1862). XLVI.-On a new series of organic compounds containing boron. *Journal of the Chemical Society*, 15(0), 363-381.
37. Snyder, H.R., Kuck, J.A., Johnson, J.R. (1938). Organoboron Compounds, and the Study of Reaction Mechanisms. Primary Aliphatic Boronic Acids1. *Journal of the American Chemical Society*, 60(1), 105-111.
38. Yan, J., Springsteen, G., Deeter, S., Wang, B. (2004). The relationship among pKa, pH, and binding constants in the interactions between boronic acids and diols—it is not as simple as it appears. *Tetrahedron*, 60(49), 11205-11209.
39. Clary, J. W. (2012). *Observations in Reactivity Between BH Containing Compounds and Organometallic Reagents: Synthesis of Boronic Acids, Boronic Esters, and Magnesium Hydrides*, Doktora Tezi, University of California, Santa Cruz, 6-8.
40. Brown, H.C., Cole, T.E. (1983). Organoboranes. 31. A simple preparation of boronic esters from organolithium reagents and selected trialkoxyboranes. *Organometallics*, 2(10), 1316-1319.
41. Ishiyama, T., Murata, M., Miyaura, N. (1995). Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters. *The Journal of Organic Chemistry*, 60(23), 7508-7510.

42. Murata, M., Watanabe, S., Masuda, Y. (1997). Novel Palladium(0)-Catalyzed Coupling Reaction of Dialkoxymborane with Aryl Halides: Convenient Synthetic Route to Arylboronates. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(19), 6458-6459.
43. Zhu, W., Ma, D. (2006). Formation of Arylboronates by a CuI-Catalyzed Coupling Reaction of Pinacolborane with Aryl Iodides at Room Temperature. *Organic Letters*, 8(2), 261-263.
44. Morgan, A.B., Jurs, J.L., Tour, J.M. (2000). Synthesis, flame-retardancy testing, and preliminary mechanism studies of nonhalogenated aromatic boronic acids: A new class of condensed-phase polymer flame-retardant additives for acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(8), 1257-1268.
45. Leowanawat, P., Resmerita, A.M., Moldoveanu, C., Liu, C., Zhang, N., Wilson, D.A., Hoang, L.M., Rosen, B.M., Percec, V. (2010). Zero-Valent Metals Accelerate the Neopentylglycolborylation of Aryl Halides Catalyzed by NiCl₂-Based Mixed-Ligand Systems. *Journal of Organic Chemistry*, 75(22), 7822-7828.
46. Cho, J.Y., Tse, M.K., Holmes, D., Maleczka, R.E., Smith, M.R. (2002). Remarkably selective iridium catalysts for the elaboration of aromatic C-H bonds. *Science*, 295(5553), 305-308.
47. Cambre, J.N., Sumerlin, B.S. (2011). Biomedical applications of boronic acid polymers. *Polymer*, 52(21), 4631-4643.
48. Zhang, L., Lin, Y., Wang, J., Yao, W., Wu, W., Jiang, X. (2011). A Facile Strategy for Constructing Boron-Rich Polymer Nanoparticles via a Boronic Acid-Related Reaction. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(6), 534-539.
49. Chen, Q., Hill, M.R., Brooks, W.L.A., Zhu, A., Sumerlin, B.S., An, Z. (2015). Boronic Acid Linear Homopolymers as Effective Emulsifiers and Gelators. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7(39), 21668-21672.
50. Wang, M.Y., Zhang, X.M., Deng, C.H. (2015). Facile synthesis of magnetic poly(styrene-co-4-vinylbenzene-boronic acid) microspheres for selective enrichment of glycopeptides. *Proteomics*, 15(13), 2158-2165.
51. Ceglowski, M., Gierczyk, B., Schroeder, G. (2014). Poly(methyl vinyl ether-alt-maleic anhydride) Functionalized with 3-Aminophenylboronic Acid: A New Boronic Acid Polymer for Sensing Diols in Neutral Water. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(18), 7.
52. Çiftçi, H., Oztekin, Y., Tamer, U., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A. (2014). Development of poly(3-aminophenylboronic acid) modified graphite rod electrode suitable for fluoride determination. *Talanta*, 126, 202-207.
53. Cromwell, O.R., Chung, J., Guan, Z. (2015). Malleable and Self-Healing Covalent Polymer Networks through Tunable Dynamic Boronic Ester Bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 137(20), 6492-6495.
54. Manesh, K.M., Santhosh, P., Gopalan, A., Lee, K.-P. (2007). Electrospun poly(vinylidene fluoride)/poly(aminophenylboronic acid) composite nanofibrous membrane as a novel glucose sensor. *Analytical Biochemistry*, 360(2), 189-195.

55. Yakuphanoglu, F., Şenkal., B.F. (2009). Electrical conductivity and optical properties of poly(3-thiophene boronic acid) organic semiconductor. *Polymer Engineering & Science*, 49(4), 722-726.
56. Niranjnamurthi, L., Choi, B.C., Park, J.M., Lim, K.T. (2012). Fabrication of Conducting Poly(3-thiophene boronic acid)-Grafted Multi-Walled Carbon Nanotubes by Oxidative Polymerization. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(1), 754-759.
57. Huang, Y., Wang, W., Li, Z., Qin, X., Bu, L., Tang, Z., Fu, Y., Ma, M., Xie, Q., Yao, S., Hu, J. (2013). Horseradish peroxidase-catalyzed synthesis of poly(thiophene-3-boronic acid) biocomposites for mono-/bi-enzyme immobilization and amperometric biosensing. *Biosensors & Bioelectronics*, 44, 41-47.
58. Huang, Y., Bu, L., Wang, W., Qin, X., Li, Z., Huang, Z., Fu, Y., Su, X., Xie, Q., Yao, S. (2013). One-pot preparation of uricase–poly(thiophene-3-boronic acid)–Ptnano composites for high-performance amperometric biosensing of uric acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177, 116-123.
59. Şenel, M., Dervisevic, M., Çevik E. (2013). A novel amperometric glucose biosensor based on reconstitution of glucose oxidase on thiophene-3-boronic acid polymer layer. *Current Applied Physics*, 13(7), 1199-1204.
60. Kameta, N., Ishikawa, K., Masuda, M., Shimizu, T. (2013). Control of Self-assembled Morphology and Molecular Packing of Asymmetric Glycolipids by Association/Dissociation with Poly(thiopheneboronic acid). *Langmuir*, 29(43), 13291-13298.
61. Wysocki, J.J., Adams, J., Haas, W. (1969). Electroviscosity of a Cholesteric Liquid-Crystal Mixture. *Journal of Applied Physics*, 40(9), 3865-3866.
62. Tsutomu, H., Tadashi, S., Kaor K. (1978). The Electroviscous Effect in the MBBA Liquid Crystal. *Japanese Journal of Applied Physics*, 17(9), 1525.
63. Yang, I.K., Shin A.D. (1992). Electrorheology Of A Nematic Poly(Normal-Hexyl Isocyanate) Solution. *Journal of Rheology*, 36(6), 1079-1104.
64. Pan, X.D., McKinley, G.H. (1997). Characteristics of electrorheological responses in an emulsion system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 195(1), 101-113.
65. Kimura, H., Aikawa, K., Masubuchi, Y., Takimoto, J., Koyama, K., Uemura, T. (1998). 'Positive' and 'negative' electro-rheological effect of liquid blends1. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 76(1–3), 199-211.
66. Sarikaya, S., Yavuz, M., Yilmaz, H., Unal, H.I., Sari, B. (2009). Synthesis, Characterization, and Electrorheological Properties of Polyindene/Calcium Carbonate Composites. *Polymer Composites*, 30(5), 583-590.
67. Cetin, B., Unal, H.I., Erol, O. (2012). The negative and positive electrorheological behavior and vibration damping characteristics of colemanite and polyindene/colemanite conducting composite. *Smart Materials and Structures*, 21(12), 11.

68. Gumus, O.Y., Erol, O., Unal, H.I. (2011). Polythiophene/Borax Conducting Composite II: Electrorheology and Industrial Applications. *Polymer Composites*, 32(5), 756-765.
69. Jun, C.S., Sim, B., Choi, H.J. (2015). Fabrication of electric-stimuli responsive polyaniline/laponite composite and its viscoelastic and dielectric characteristics. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 482(670-677).
70. Chae, H.S., Zhang, W.L., Piao, S.H., Choi, H.J. (2015). Synthesized palygorskite/polyaniline nanocomposite particles by oxidative polymerization and their electrorheology. *Applied Clay Science*, 107(165-172).
71. Cabuk, M., Yavuz, M., Unal, H.I., Erol, O. (2013). Synthesis, characterization and electrorheological properties of biodegradable chitosan/bentonite composites. *Clay Minerals*, 48(1), 129-141.
72. Guzel, S., Erol, O., Unal, H.I. (2012). Polyindene/organo-montmorillonite conducting nanocomposites. II. electrorheological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(6), 4935-4944.
73. Sedlacik, M., Mrlik, M., Kozakova, Z., Pavlinek, V., Kuritka, I. (2013). Synthesis and electrorheology of rod-like titanium oxide particles prepared via microwave-assisted molten-salt method. *Colloid and Polymer Science*, 291(5), 1105-1111.
74. Thapa, R., French, S., Ramos, C.T., Gutierrez, J.J., Chipara, M., Lozano, K. (2011). Electrorheological Analysis of Colloidal Dispersions of Aluminum Oxide and Silicone Oil. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(8), 6852-6857.
75. Choi, U., Woo, J., Lee, S. (2007). Electrorheology of Chitosan Derivative Suspension Based on Chitosan Cholesteryl Succinate as the Disperse Phase. *Journal of Chitin and Chitosan*, 12(1), 1-5.
76. Choi, U., Woo, J. (2007). Electrorheology of Melaminated Chitosan Succinate Suspension. *Journal of Chitin and Chitosan*, 12(3), 123-127.
77. Ko, Y.G., Lee, H.J., Chun, Y.J., Choi, U.S., Yoo, K.P. (2013). Positive and Negative Electrorheological Response of Alginate Salts Dispersed Suspensions under Electric Field. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5(3), 1122-1130.
78. Yilmaz, H., Unal, H.I. (2006). Poly(Li-2-hydroxyethyl methacrylate)-co-poly(4-vinyl pyridine): Molar mass effects on strong electrorheological response. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(2), 1065-1074.
79. Zhang, W.L., Piao, S.H., Choi, H.J. (2013). Facile and fast synthesis of polyaniline-coated poly(glycidyl methacrylate) core-shell microspheres and their electro-responsive characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 402, 100-106.
80. Erol, O., Unal, H.I., Sari, B. (2012). Electrorheology and creep-recovery behavior of conducting polythiophene/poly(oxymethylene)-blend suspensions. *Chinese Journal of Polymer Science*, 30(1), 16-25.
81. Das, T.K., Prusty, S. (2012). Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(14), 1487-1500.

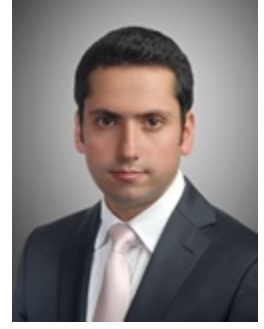
82. Sim, B., Chae, H.S., Choi, H.J. (2015). Fabrication of polyaniline coated iron oxide hybrid particles and their dual stimuli-response under electric and magnetic fields. *Express Polymer Letters*, 9(8), 736-743.
83. Goswami, S., Brehm, T., Filonovich, S., Cidade, M.T. (2014). Electrorheological properties of polyaniline-vanadium oxide nanostructures suspended in silicone oil. *Smart Materials and Structures*, 23(10), 10.
84. Kim, S.D., Zhang, W.L., Choi, H.J. (2014). Pickering emulsion-fabricated polystyrene-graphene oxide microspheres and their electrorheology. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(36), 7541-7546.
85. Weiss, K.D., Carlson, J.D., Coulter, J.P. (1993). Review : Material Aspects of Electrorheological Systems. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 4(1), 13-34.
86. Sahin D., Sari, B., Unal, H.I. (2002). An investigation of some parameters on electrorheological properties of polypyrrole suspensions. *Turkish Journal of Chemistry*, 26(1), 113-124.
87. Hao, T. (2002). Electrorheological suspensions. *Adv Colloid Interface Sci*, 97(1-3), 1-35.
88. Kim, Y., Lee, M. (2004). A frequency-dependent surfactant bridge model for the electrorheological behaviors of surfactant-activated suspensions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21(3), 567-574.
89. Kim, Y.D., Klingenberg, D.J. (1996). Two roles of nonionic surfactants on the electrorheological response. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183(2), 568-578.
90. Park, J.H., Park, O.O. (2001). Electrorheology and magnetorheology. *Korea-Australia Rheology Journal*, 13(1), 13-17.
91. Parthasarathy, M., Klingenberg, D.J. (1996). Electrorheology: Mechanisms and models. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 17(2), 57-103.
92. Tamura, H., See, H., Doi, M. (1993). Model of porous particles containing water in electro-rheological fluids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 26(8), 1181.
93. Klass, D.L., Martinek, T.W. (1967). Electroviscous Fluids. I. Rheological Properties. *Journal of Applied Physics*, 38(1), 67-74.
94. Stangroom, J.E. (1983). Electrorheological fluids. *Physics in Technology*, 14(6), 290.
95. Foulc, J.N., Atten, P., Félici, N. (1994). Macroscopic model of interaction between particles in an electrorheological fluid. *Journal of Electrostatics*, 33(1), 103-112.
96. Trlica, J., Quadrat, O., Bradna, P., Pavlinek, V., Saha, P. (1996). An anomalous electrorheological behavior of magnesium hydroxide suspensions in silicone oil. *Journal of Rheology*, 40(5), 943-946.
97. Khusid, B., Acrivos, A. (1995). Effects of conductivity in electric-field-induced aggregation in electrorheological fluids. *Physical Review E*, 52(2), 1669-1693.

98. See, H., Saito, T. (1996). Layered model of electrorheological fluid under flow. *Rheologica Acta*, 35(3), 233-241.
99. Ma, H., Wen, W., Tam, W.Y., Sheng, P. (1996). Frequency Dependent Electrorheological Properties: Origin and Bounds. *Physical Review Letters*, 77(12), 2499-2502.
100. Hao, T., Kawai, A., Ikazaki, F. (2000). The Yield Stress Equation for the Electrorheological Fluids. *Langmuir*, 16(7), 3058-3066.
101. Sun, Y., Thomas, M., Masounave, J. (2009). An experimental investigation of the dielectric properties of electrorheological fluids. *Smart Materials & Structures*, 18(2), 9.
102. Block, H., Kelly, J.P., Qin, A., Watson, T. (1990). Materials and mechanisms in electrorheology. *Langmuir*, 6(1), 6-14.
103. Ikazaki, F., Kawai, A., Uchida, K., Kawakami, T., Edamura, K., Sakurai, K., Anzai, H., Asako, Y. (1998). Mechanisms of electrorheology: the effect of the dielectric property. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 31(3), 336-347.
104. Hattori, T., Inanaga, S., Tanimoto, E., Lux, A., Luxová, M., Sugimoto, Y. (2003). Silicon-Induced Changes in Viscoelastic Properties of Sorghum Root Cell Walls. *Plant and Cell Physiology*, 44(7), 743-749.
105. Kvarnström, C., Neugebauer, H., Blomquist, S., Ahonen, H.J., Kankare, J., Ivaska, A. (1999). In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta*, 44(16), 2739-2750.
106. Oh, S.W., Weiss, J.W., Kerneghan, P.A., Korobkov, I., Maly, K.E., Bryce, D.L. (2012). Solid-state ¹¹B and ¹³C NMR, IR, and X-ray crystallographic characterization of selected arylboronic acids and their catechol cyclic esters. *Magn Reson Chem*, 50(5), 388-401.
107. Gök, A., Omastová, M., Yavuz, A.G. (2007). Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, 157(1), 23-29.
108. Mohapatra, S., Panda, N., Pramanik, P. (2009). Boronic acid functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticle as a novel tool for adsorption of sugar. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 29(7), 2254-2260.
109. Park, J.B., Zong, K., Jeon, I.C., Hahn, J.R., Stacchiola, D., Starr, D., Müller, K., Noh, J. (2012). Adsorption and thermal decomposition of 2-octylthieno[3,4-b]thiophene on Au(1 1 1). *Journal of Colloid and Interface Science*, 384(1), 143-148.
110. Gan, Q., Lu, X.Y., Yuan, Y.A., Qian, J.C., Zhou, H.J., Lu, X., Shi, J.L., Liu, C.S. (2011). A magnetic, reversible pH-responsive nanogated ensemble based on Fe₃O₄ nanoparticles-capped mesoporous silica. *Biomaterials*, 32(7), 1932-1942.
111. Georgiou, I., Whiting, A. (2012). Mechanism and optimisation of the homoboroproline bifunctional catalytic asymmetric aldol reaction: Lewis acid tuning

- through in situ esterification. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 10(12), 2422-2430.
112. Ono, K., Johmoto, K., Yasuda, N., Uekusa, H., Fujii, S., Kiguchi, M., Iwasawa, N. (2015). Self-Assembly of Nanometer-Sized Boroxine Cages from Diboronic Acids. *Journal of the American Chemical Society*, 137(22), 7015-7018.
 113. Tusy, C., Jiang, K., Peng, K., Huang, L., Xia, J. (2015). Effect of monomers' structure on self-acid-assisted polycondensation for the synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and homopolythiophene. *Polym. Chem.*, 6(6), 1014-1022.
 114. Li, Y.N., Vamvounis, G., Holdcroft, S. (2002). Tuning optical properties and enhancing solid-state emission of poly(thiophene)s by molecular control: A postfunctionalization approach. *Macromolecules*, 35(18), 6900-6906.
 115. Wang, Z., Shang, K., Dong, J., Cheng, Z., Ai, S. (2012). Electrochemical immunoassay for subgroup J of avian leukosis viruses using a glassy carbon electrode modified with a film of poly (3-thiophene boronic acid), gold nanoparticles, graphene and immobilized antibody. *Microchimica Acta*, 179(3-4), 227-234.
 116. Çelik, S.Ü., Bozkurt, A. (2013). PEG crosslinked poly(vinylbenzene boronic acid) polymer electrolytes for Li-ion batteries. *Current Applied Physics*, 13(8), 1668-1673.
 117. Chau, T.T., Bruckard, W.J., Koh, P.T., Nguyen, A.V. (2009). A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Adv Colloid Interface Sci*, 150(2), 106-115.
 118. Chourasia, A.B., Kelkar, D.S. (2013). DC Electrical Conductivity And Magnetic Susceptibility of Polythiophene Doped With Iodine. *Proceeding of International Conference on Recent Trends in Applied Physics & Material Science (Ram 2013)*, 1536, 911-912.
 119. El-Gholabzouri, O., Cabrerizo-Vílchez, M.Á., Hidalgo-Álvarez, R. (2006). Zeta-potential of polystyrene latex determined using different electrokinetic techniques in binary liquid mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 291(1-3), 30-37.
 120. Sever, E., Unal, H.I. (2015). Colloidal properties of surface functionalized nanocube-TiO₂/poly(3-octylthiophene) core/shell conducting nanocomposite. *Applied Surface Science*, 355, 1028-1036.
 121. Gregory, J. (1989). Fundamentals of Flocculation. *Critical Reviews in Environmental Control*, 19(3), 185-230.
 122. Guzel, S., Unal, H.I., Erol, O., Sari, B. (2012). Polyindene/organo-montmorillonite conducting nanocomposites. I. Synthesis, characterization, and electrokinetic properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(5), 2911-2922.
 123. Cho, M.S., Choi, H.J., To, K.W. (1998). Effect of ionic pendent groups on a polyaniline-based electrorheological fluid. *Macromolecular Rapid Communications*, 19(6), 271-273.

124. Liu, Y.D., Quan, X., Hwang, B., Kwon, Y.K., Choi, H.J. (2014). Core-Shell-Structured Monodisperse Copolymer/Silica Particle Suspension and Its Electrorheological Response. *Langmuir*, 30(7), 1729-1734.
125. Xiang, L., Zhao, X. (2006). Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(1), 131-140.
126. Gercek, B., Yavuz, M., Yilmaz, H., Sari, B., Unal, H.I. (2007). Comparison of electrorheological properties of some polyaniline derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1-3), 124-132.
127. Hong, C.H., Choi, H.J. (2007). Shear stress analysis of phosphorylated potato starch based electrorheological fluid. *Korea-Australia Rheology Journal*, 19(4), 221-225.
128. Kim, S.G., Lim, J.Y., Sung, J.H., Choi, H.J., Seo, Y. (2007). Emulsion polymerized polyaniline synthesized with dodecylbenzene-sulfonic acid and its electrorheological characteristics: Temperature effect. *Polymer*, 48(22), 6622-6631.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜMÜŞ, Ömer Yunus
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 17.06.1985, Dörttyol
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 202 11 45
 Faks : 0 (312) 202 37 10
 e-mail : omer.yunus.gumus@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi /Kimya	2015
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya	2010
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya	2007
Lise	Sami Yangın Anadolu Lisesi/Kayseri	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-Halen	Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2013 (6 Ay)	Rutgers University, Newark, NJ, ABD	Ziyaretçi Araştırmacı

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Yüzme, futbol, doğa yürüyüşü

Projeler

1. Bursiyer öğrenci (Yüksek Lisans Tezi), TÜBİTAK 1001 Projesi, “Çeşitli iletken polimer Nano-kompozitlerin sentezi, elektoreolojik özelliklerinin incelenmesi ve endüstriyel uygulamalarının araştırılması”, 107 T 711, 2008-2010.
2. Bursiyer öğrenci (Doktora Tezi), TÜBİTAK 1001 Projesi, “Yeni Organoboron İletken Polimerlerin Sentezi, Elektrokinetik, Elektoreolojik Ve Endüstriyel Uygulamalarının Araştırılması”, 112 T 811, 2013-2015.

Yayınlar

1. Unal, Halil Ibrahim; Erol, Ozlem; Gumus, Omer Yunus (2014). Quaternized-poly(N-vinylimidazole)/montmorillonite nanocomposite: Synthesis, characterization and electrokinetic properties. *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, 442, 132-138.
2. Koyuncu, Kubra; Unal, H. Ibrahim; Gumus, O. Yunus; Erol, Ozlem; Sari, Bekir; Ergin, Turgay (2012). Electrokinetic and electrorheological properties of poly(vinyl chloride)/polyindole conducting composites. *Polymers For Advanced Technologies*, 23 (11), 1464-1472.
3. Gumus, Omer Yunus; Unal, Halil Ibrahim; Erol, Ozlem; Sari, Bekir (2011). Synthesis, Characterization, and Colloidal Properties of Polythiophene/Borax Conducting Composite. *Polymer Composites*, 32 (3), 418-426.
4. Gumus, Omer Yunus; Erol, Ozlem; Unal, Halil Ibrahim (2011). Polythiophene/Borax Conducting Composite II: Electrorheology and Industrial Applications. *Polymer Composites*, 32 (5), 756-765.

Düzenlenen Bilimsel Etkinlikler

Organizasyon Komitesi: 13th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2-6 July 2012.

Ulusal ve Uluslararası Toplantılarda Sunulan Bildiriler

1. Seyma Ozkan, Omer Yunus Gumus and Halil Ibrahim Unal, 2015. Electrokinetic and Dielectric Properties of Poly(3-aminophenylboronic acid) in Aqueous and Non-aqueous Media, 29th ECIS Conference, Bordeaux, France.
2. Hasim Yilmaz, Ummihan T. Yilmaz, Omer Yunus Gumus, Halil Ibrahim Unal, 2014. Electrorheology of Suspensions of Polyaniline/Activated Carbon Composites Particles, 14th International Congress on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Granada, Spain.
3. Ömer Yunus Gümüş, Şeyma Özkan, Frieder Jackle, Halil İbrahim Ünal, 2014. İletken Organobor Polimer İçin Yeni Makromonomerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, Türkiye.
4. Halil Ibrahim Unal, Ozlem Erol, Omer Yunus Gumus, 2012. Quaternized-poly(N-vinylimidazole)/montmorillonite nanocomposite: synthesis, characterization and electrokinetic properties, 26th Conference of European Colloid and Interface Society (ECIS) and COST CM1101 Meeting Malmö, Sweden.
5. Kübra Koyuncu, H. İbrahim Ünal, Ö. Yunus Gümüş, Özlem Erol, Bekir Sarı, Turgay Ergin, 2011. Poli(vinilklorür)/Poliindol Kompozitinin Elektroeolojik Ve Titreşim Sönümleme Özelliklerinin İncelenmesi, 25. Ulusal Kimya Kongresi Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.

6. Omer Yunus Gumus, Halil Ibrahim Unal, Ozlem Erol, 2010. Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties of Polythiophene/Borax Composite, 12th International Congress on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Philedelphia, ABD.
7. Halil Ibrahim Unal, Omer Yunus Gumus, O. Erol, 2010. Zeta potential characteristics of polythiophene/borax conducting composite colloidal dispersions, COST D43 Workshop Genova, Italya.
8. Ömer Yunus Gümüş, Özlem Erol, Halil İ. Ünal, 2009. Politiyofen/Boraks kompozitin sentezi ve karakterizasyonu, 23. Ulusal Kimya Kongresi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.



GAZİ GELECEKTİR...

