

**POLİİNDEN/KALSIYUM KARBONAT KOMPOZİTLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Şeyma SARIKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2007
ANKARA**

Şeyma SARIKAYA tarafından hazırlanan POLİİNDEN/KALSIYUM KARBONAT KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof. Dr. Teoman TİNÇER

Danışman : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Üye : Prof. Dr. Muzaffer TALU

Üye : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Üye : Prof. Dr. Mehlika PULAT

Tarih : 18.04.2007

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

Şeyma SARIKAYA

**POLİİNDEN/KALSIYUM KARBONAT KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Şeyma SARIKAYA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Nisan 2007

ÖZET

Bu çalışmada, katyonik polimerleşme yöntemi ile poliinden (PIn) ve poliinden/kalsiyum karbonat (PIn/CaCO₃) kompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bunlardan silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonların ER özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirildi. Deneylerde dopant tuzu olarak FeCl₃ kullanıldı ve tuz: monomer oranı 2:1 olarak alındı. Önce poliinden sentezlendi ve %70 (m/m) verimle elde edildi. Daha sonra değişik oranlarda PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitleri sentezlendi. Sentezlenen homopolimer ve kompozitler FTIR spektroskopisi, indüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemleri ve magnetik süseptibilite ölçümleri ile karakterize edildi, dielektrik özellikleri incelendi. PIn ve PIn/CaCO₃ kompozitlerinin yalıtkan silikon yağı içerisinde çeşitli derişimlerde (c = %10–25 m/m) süspansiyonları hazırlandı ve çökeltme kararlılıkları tespit edildi.

Süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine tanecik derişimi, tanecik büyüklüğü, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklığın etkileri araştırıldı.

Bilim Kodu : 201.1.117

Anahtar kelimeler : Poliinden, polinden/kasiyumkarbonat, iletken kompozitler, elektoreolojik akışkanlar

Sayfa Adedi : 93

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES POLYINDENE/CALCIUM CARBONATE COMPOSITES

(M. Sc. Thesis)

Şeyma SARIKAYA

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

April 2007

ABSTRACT

In this study, synthesis, characterization and ER properties of polyindene (PIn) and polyindene/calcium carbonate (PIn/ CaCO₃) conducting composites were carried out by cationic polymerization. In the experiments, FeCl₃ was used as oxidizing agent and the ratio of salt: monomer was 2:1. First, polyindene was synthesized and obtained with 70% yield. Then, PIn/CaCO₃ composites containing various amount of PIn were synthesized. The homopolymer and composites were characterized by FTIR spectroscopy, inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (ICP-OES), thermogravimetric (TGA) analysis, differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), dynamic light scattering (DLS) methods, Gouy Balance and dielectric measurements. Suspensions of PIn and PIn/CaCO₃ composites were prepared in silicone oil, at a series of concentrations (c = 10–25%, m/m) and their sedimentation stabilities were determined. The effects of dispersed particle concentration, particle size, shear rate, electric field strength, frequency and temperature onto ER activities of suspensions were investigated.

Science Code	: 201.1.117
Key Words	: Polyindene, polyindene/CaCO₃ conducting composites, electrorheological fluids.
Page Number	: 93
Adviser	: Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, destek ve ilgisini esirgemeyen değerli Hocam Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca çalışmalarımda yardımlarından ve kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Sayın Hocam Doç. Dr. Bekir SARI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımda, reolojik ölçümlerde yardımcı olan Doç. Dr. Haşim YILMAZ'a, numunelerin öğütme işlemlerinde Doç. Dr. Halil ARIK'a, tanecik boyutu ölçümlerinde Doç. Dr. İbrahim USLAN'a, dielektrik ölçümleri için Doç Dr. Şemsettin Altındal'a, SEM ölçümleri için Prof. Dr. Zekiye Suludere'ye, termal analizler için Doç Dr. Ayşegül Gök'e ve çalışmalarımda gerekli analizler için yardımlarından dolayı kimya bölümü uzmanlarına ve kimya bölümüne teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam süresince bana her türlü fedakarlığı gösteren Hamza ÜNLÜTÜRK'e, Demet UZUN'a ve diğer iş arkadaşlarıma teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan, sonsuz sabırlarıyla beni destekleyen ve hayatta en değerli varlığım olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

FEF05/2006–45 kodlu Gazi Üniversitesi B.A.P.'a sağladığı maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Tarihçe	3
2.2. Polimerlerde İletkenlik	4
2.3. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi Soliton, Polaron ve Bipolaron oluşumları	6
2.4. Dolgu Maddesi olarak Kullanılan Kalsiyum Karbonat	10
2.5. İletken Polimer Kompozit Sentez Yöntemleri	12
2.5.1. Kimyasal yöntem	13
2.5.2. Elektrokimyasal yöntem	14
2.5.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntem	14
2.5.4. Fotokimyasal polimerleşme	15
2.5.5. Polimer–metal kompleksleri	15
2.5.6. Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi	15

Sayfa

2.5.7. Emülsiyon polimerleşmesi	15
2.5.8. Piroliz	16
2.6. Poliinden ile Yapılan Çalışmalar	16
2.7. İletken Polimer Kompozitlerin Uygulama Alanları	18
2.8. Elektoreoloji	18
2.8.1. Elektoreoloji olayı	18
2.8.2. Reoloji	19
2.8.3. Elektoreolejik akışkanların reolojisi	21
2.8.4. Elektoreolojik akışkanlar	22
2.8.5. ER aktiflik üzerine etki eden faktörler	24
2.8.6. ER akışkanların verimi	29
2.8.7. ER akışkanların potansiyel uygulama alanları	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
3.2. Homopolimer Sentezi	33
3.3. Poliinden/Kalsiyum Karbonat Kompozitlerinin Sentezi	33
3.4. Kullanılan Alet, Cihaz ve Teknikler ile Polimer ve Kompozitlerin Karakterizasyonu	35
3.4.1. Vakum distilasyonu düzeneği	35
3.4.2. Vakum etüvü	35
3.4.3. Fourier transorform infrared spektroskopisi (FTIR)	35
3.4.4. Öğütme işlemi	35
3.4.5. Tanecik boyutu ölçümleri	35

Sayfa

3.4.6. İletkenlik ve dielektrik sabitleri tayini	36
3.4.7. Gouy terazisi	36
3.4.8. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)	37
3.4.9. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)	37
3.4.10. Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC)	37
3.4.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	38
3.4.12. Çözünürlük testi	38
3.4.13. Süspansiyon hazırlanması	38
3.4.14. Çökelme kararlılığı	38
3.4.15. Elektroreometre ile yapılan ölçümler.....	39
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	40
4.1. PIn'in Polimerleşme Mekanizması	40
4.2. FTIR Analizi	41
4.2.1. Poliinden'in FTIR analiz sonuçları	41
4.2.2. PIn/CaCO ₃ kompozitlerinin FTIR analiz sonuçları	42
4.3. Tanecik Boyutu Ölçümleri	45
4.4. PIn Homopolimeri ve PIn/CaCO ₃ Kompozitlerinin Verim ve Dielektrik Özellikleri Sonuçları	49
4.4.1. PIn'in verim ve dielektrik özellikleri sonuçları	49
4.4.2. PIn/CaCO ₃ kompozitlerinin verim ve dielektrik özelliklerinin sonuçları.....	50
4.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emüsyon Spektrometresi (ICP-OES) Analizi Sonuçları	52
4.6. PIn ve PIn/CaCO ₃ Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları	52

Sayfa

4.7. PIn ve PIn/CaCO ₃ Kompozitlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	59
4.8. Süspansiyonların Kolloidal Kararlılıklarının Belirlenmesi	63
4.9. Elektoreomerte İle Yapılan Elektoreolojik Ölçümler	66
4.9.1. ER verimi üzerine derişimin etkisi	66
4.9.2. Derişimin kayma gerilimi üzerine etkisi	69
4.9.3. Viskozitenin elektrik alan kuvveti ile değişimi	71
4.9.4. Kayma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi	73
4.9.5. Kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi	74
4.9.6. Kayma geriliminin sıcaklıkla değişimi	79
4.9.7. Elastik modülünün frekans ile değişimi	80
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR... ..	85
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Doping edilmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.....	7
Çizelge 2.2. Bazı tipik dolgu maddeleri ve pigmentlerin fiziksel özellikleri.....	11
Çizelge 3.1. PIn ve PIn/CaCO ₃ kompozitleri sentezinde kullanılan monomer, tuz, kil, kloroform oranları ve yüzde verim değerleri	34
Çizelge 4.1. PIn'in yüzde verim, tanecik büyüklüğü, yoğunluk ve dielektrik özellikleri sonuçları	49
Çizelge 4.2. PIn/CaCO ₃ kompozitlerinin yüzde verim, tanecik büyüklüğü, yoğunluk ve dielektrik özellikleri sonuçları.....	51
Çizelge 4.3. PIn homopolimerinin ICP-OES analizi sonuçları.....	52
Çizelge 4.4. PIn'in termogravimetrik analiz sonuçları	53
Çizelge 4.5. PIn/CaCO ₃ kompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları	56
Çizelge 4.6. PIn/CaCO ₃ kompozitlerinin yoğunlukları ve çökelme kararlılıkları oranı	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Şematik band diyagramı	4
Şekil 2.2. Bazı organik polimerlerin ve inorganik maddelerin iletkenlikleri	5
Şekil 2.3. Poliasetilen n-tütü doping işlemi ile polaron ve bipolaron oluşumu	8
Şekil 2.4. Cis poliasetilenin trans yapıya izomerizasyonu sırasında soliton oluşumu ve zincir boyunca hareketi.....	9
Şekil 2.5. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi.....	10
Şekil 2.6. Çeşitli dolgu maddelerinin polipropilen'in elastiklik modülüne etkisi	12
Şekil 2.7. Viskozite olayı	20
Şekil 2.8. Bir ER akışkanda elektrik alan uygulandığında oluşan değişikliklerin şematik gösterilişi	24
Şekil 4.1. PIn'in polimerleşme mekanizması.....	40
Şekil 4.2. (a) Inden'in FTIR spektrumu (b) PIn'in FTIR spektrumu.....	42
Şekil 4.3. (a) %7 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin FTIR spektrumu (b) PIn'in FTIR spektrumu	43
Şekil 4.4. (a) %22 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin FTIR spektrumu (b) PIn'in FTIR spektrumu	43
Şekil 4.5. (a) %44 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin FTIR spektrumu (b) PIn'in FTIR spektrumu	44
Şekil 4.6. (a) %68 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin FTIR spektrumu (b) PIn'in FTIR spektrumu	44
Şekil 4.7. (a) %85 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin FTIR spektrumu (b) PIn'in FTIR spektrumu	45
Şekil 4.8. PIn'in tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 12,86\mu\text{m}$).....	46

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. %7 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin (K1) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 7,69 \mu\text{m}$).....	46
Şekil 4.10. %22 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin (K2) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 5,63 \mu\text{m}$).....	47
Şekil 4.11. %44 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin (K3) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 9,54 \mu\text{m}$).....	47
Şekil 4.12. %68 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin (K4) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 8,62 \mu\text{m}$).....	47
Şekil 4.13. %85 PIn içeren PIn/CaCO ₃ (20 saat öğütme süreli) kompozitinin (K5) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 7,42 \mu\text{m}$).....	48
Şekil 4.14. %85 PIn içeren PIn/CaCO ₃ (16 saat öğütme süreli) kompozitinin (K5) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 8,91 \mu\text{m}$).....	48
Şekil 4.15. %85 PIn içeren PIn/CaCO ₃ (12 saat öğütme süreli) kompozitinin (K5) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 9,36 \mu\text{m}$).....	48
Şekil 4.16. %85 PIn içeren PIn/CaCO ₃ (8 saat öğütme süreli) kompozitinin (K5) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 10,25 \mu\text{m}$).....	49
Şekil 4.17. PIn'in TGA eğrisi	53
Şekil 4.18. PIn'in DSC eğrisi	54
Şekil 4.19. Kütlece % 7 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin TGA eğrisi.....	56
Şekil 4.20. Kütlece % 22 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin TGA eğrisi.....	57
Şekil 4.21. Kütlece % 44 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin TGA eğrisi.....	57
Şekil 4.22. Kütlece % 68 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin TGA eğrisi.....	58
Şekil 4.23. Kütlece % 85 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin TGA eğrisi.....	58
Şekil 4.24. PIn/CaCO ₃ kompozitlerinin kıyaslamalı TGA eğrileri.....	59

Şekil	Sayfa
Şekil 4.25. Koloidal kararlılığa kompozit bileşiminin etkisi	64
Şekil 4.26. PIn için koloidal kararlılığa derişimin etkisi.....	65
Şekil 4.27. ER verimi üzerine derişiminin etkisi etkisi.....	67
Şekil 4.28. Viskozitenin kayma hızı ile değişimi.....	68
Şekil 4.29. Viskozitenin kayma hızı ile değişimi.....	69
Şekil 4.30. Derişimin kayma gerilimi üzerine etkisi.....	70
Şekil 4.31. Viskozite üzerine elektrik alan kuvveti ve tanecik boyutunun etkisi.....	72
Şekil 4.32. Viskozite üzerine elektrik alan kuvveti ve kompozit bileşiminin etkisi	72
Şekil 4.33. Kayma geriliminin elektrik alan kuvvetinin karesiyle ile değişimi	74
Şekil 4.34. PIn için kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi	76
Şekil 4.35. K1 için kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi.....	76
Şekil 4.36. K2 için kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi.....	77
Şekil 4.37. K3 için kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi.....	77
Şekil 4.38. K4 için kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi.....	78
Şekil 4.39. K5 için kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi.....	78
Şekil 4.40. PIn ve PIn/CaCO ₃ kompozitleri için kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi	79
Şekil 4.41. Kayma geriliminin sıcaklıkla değişimi	80
Şekil 4.42. Elastik modülün frekans ile değişimi.....	81

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. PIn'in SEM fotoğrafı (1500x).....	60
Resim 4.2. % 7 PIn (m/m) içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)	60
Resim 4.3. % 22 PIn (m/m) içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)	61
Resim 4.4. % 44 PIn (m/m) içeren PIn/CaCO ₃ kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)	61
Resim 4.5. % 68 PIn (m/m) içeren PIn/ CaCO ₃ kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)	62
Resim 4.6. % 85 PIn (m/m) içeren PIn/ CaCO ₃ kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Aşağıda bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları birlikte verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
σ	İletkenlik
T	Sıcaklık
μ_i	Taşıyıcının Mobilitesi
ε	Taşıyıcı üzerindeki yük
n_i	Taşıyıcı türlerin sayısı
μ_e	Etkin Magnetik moment
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_m	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık
$T_{d(1/2)}$	Yarı ömür sıcaklığı
V	Potansiyel
Pas	Viskozite birimi
r	Tanecik yarıçapı
ε'	Dielektrik sabiti
γ	Kayma hızı
η	Viskozite
F	Frekans
η_s	Süspansiyon viskozitesi
ρ	Tanecikler arası mesafe
τ	Kayma gerilimi
c	Derişim
X_g	Gram başına manyetik suseptibilite
ρ	Yoğunluk

Kısaltmalar**Açıklama**

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DLS	Dinamik Işık saçılımı
ERA	Elektroreolojik Akışkanlar
ER	Elektroreoloji
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrometrisi
PAN	Polianilin
PIn	Poliinden
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
SO	Silikon Yağı
CV	Dönüşümlü Voltametri
K1	Kütlece %7 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompoziti
K2	Kütlece %22 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompoziti
K3	Kütlece %44 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompoziti
K4	Kütlece %68 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompoziti
K5	Kütlece %85 PIn içeren PIn/CaCO ₃ kompoziti

1. GİRİŞ

Geçmişte bilim adamları daha çok polimer sentezi üzerinde dururken; günümüzde ise polimerin mekanik, termal dayanıklılığı ve çözücülere karşı direncin artırılması, endüstride işlenebilme kolaylığının sağlanması gibi bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi üzerinde durmaktadırlar. Polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra, iletkenlik özelliklerinin de bulunduğu farkedilmesiyle, konjuge π bağlarına sahip olan anilin, pirol, furan, tiyofen, inden ve azulen gibi organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler sentezlenmiştir. İletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır. Mekaniksel ve kimyasal özellikleri iyi olmayan bazı iletken polimerlerin bu kusurlarını iyileştirmek veya yeni iletken polimerler sentezlemek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan birisi kompozit sentezidir. Kompozit malzeme, temel olarak iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemeledir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda son yirmi yılda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile pek çok iletken polimer sentezlenmiştir [1,2].

Bugün iletken polimerler, elektronik gösterge panolarında [3], şarj olabilen pil yapımında [4], sensör yapımlarında [5], diyot, transistör ve kapasitör yapımında [6], iyon seçici elektrot yapımlarında [7], foto elektrokimyasal hücreler [8], biyokimyasal analizler [9] ve elektrolitik (ER) çalışmalar [10,11] gibi pek çok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polimerlerin mekanik davranışları, kullanım alanlarının belirlenmesi ve işleme sonrası ortaya çıkacak zorlukların aşılması açısından önemlidir. Polimerik maddenin dış etkenlere karşı göstereceği mekanik davranışlar tersinir veya tersinmez deformasyonları kapsar. Mekanik davranışların tümünü kapsayan bilim dalına “Reoloji” denir. Reoloji, fiziğin deforme olabilen maddeleri inceleyen bilim dalıdır. Deformasyon ise malzemenin bilinen bir gerilim altında akması, akışkan davranış sergilemesi veya boyut değiştirmesidir. Bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği

dirence “viskozite” denir. Bir katının deformasyonu, boyutlarında meydana gelen değişim ile ifade edilirken, sıvının deformasyonu akma ile ifade edilir. Bu durumda önemli olan deformasyonun nasıl başladığı ve deformasyon sonucunda nasıl bir değişim olduğudur.

Elektroreoloji (ER), maddenin elektrik alan kuvveti altında gösterdiği akış ve deformasyon olaylarını inceleyen bilim dalıdır. ER olayı ilk defa Winslow tarafından 1949’da rapor edilmiştir [12]. Elektroreolojik akışkanlar (ERA) ile ilgili çalışmalar 1980’den sonra askeri amaçlı olarak kullanılmaları söz konusu olduğundan önem kazanmıştır [13]. ERA’lar düşük polariteli sıvılarda zayıf iletkenlik gösterirler. Dispersiyon ortamı olarak silikon yağı, madeni yağlar, yemeklik yağlar ve halojenlenmiş hidrokarbonlar kullanılabilirken; dağılma fazı olarak selüloz, un, iyon değiştirici reçineler gibi organik maddeler yanında inorganik killer de kullanılabilir. Su gibi polar maddelerin varlığında ERA’ların iletkenlikleri artmakta fakat endüstriyel uygulamalarda pek çok güçlüklerle karşılaşmaktadır. Block ve Kelly 1985 yılında iletken polimerlerin su ilavesi olmadan da ER aktivite gösterebileceğini belirtmişler ve bunları (poliakrilonitril, politiyofen gibi) kuru ER aktif maddeler olarak adlandırmışlardır [14].

Bu çalışmada; kimyasal yöntemle poliinden (PIn) homopolimeri ve farklı yüzdelerde PIn içeren poliinden/kalsiyum karbonat (PIn/CaCO₃) kompozitleri sentezlendi. FTIR spektroskopisi, termal analiz (TGA, DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Gouy terazisi ile magnetik süseptibilite ölçümü ve dielektrik ölçümleri ile karakterize edildi. Dinamik ışık saçılımı (DLS) ile tanecik büyüklüğü tespit edildi. Sentezlenen PIn ve PIn/CaCO₃ kompozitlerinin silikon yağında (SO) çeşitli derişimlerde hazırlanan süspansiyonlarının çökelmeye karşı kararlılıklarına bakıldı ve tork elektroreometresi yardımıyla ER aktiviteleri üzerine elektrik alan kuvveti, kayma hızı, derişim, sıcaklık, tanecik boyutu ve frekans etkileri incelendi; kayma gerilimi ve ER verimi hesaplandı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tarihçe

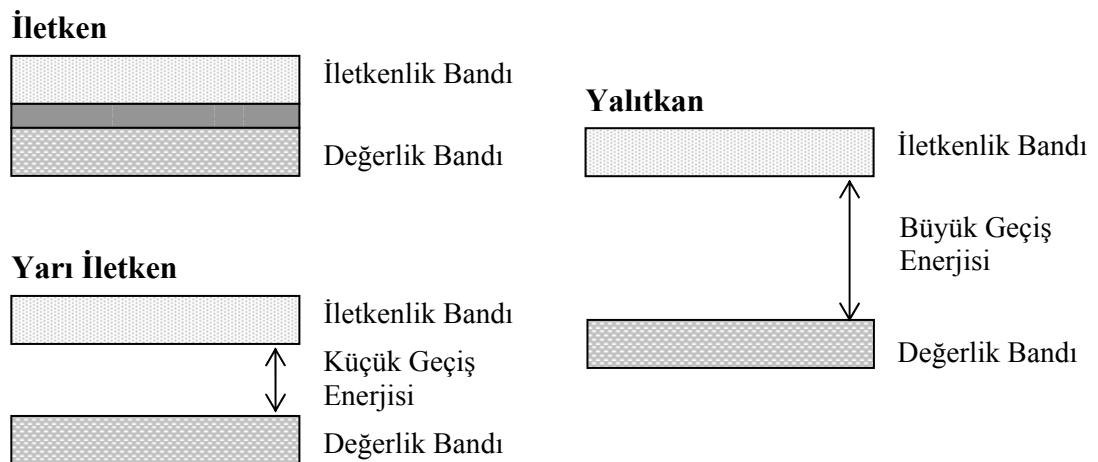
İletken polimerler ile ilgili ilk çalışmalar 1835 yılında, anilinin elektrokimyasal yöntemle asidik şartlar altında yükseltgenmesi sonucu anilin siyahı adı verilen polianilinin (PAN) sentezi ile başlamıştır. 1862 yılında Letheby anilinin elektrokimyasal yöntemle sülfürik asit çözeltisinde yükseltgendiğini ve Pt elektrotlarda birikerek oluştuğunu belirtmiştir. Daha sonra araştırmacılar 1968 yılında, polianilinin yükseltgenme vasıtasıyla elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesine yönelik çalışma gerçekleştirmişlerdir [15].

20.yy'ın ortalarına kadar kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle daha ileri çalışmalar yapılmamıştır. 1975'de polisülfüritritin düşük sıcaklıkta iletkenlik göstermesiyle "iletken polimer" terimi ilk kez literatüre girmiş oldu. İlk önemli çalışma, 1977 yılında Amerikalı bilim adamları tarafından poliasetilenin iyot ile hazırlanan tuzunun bakır ile yarışacak derecede bir iletkenlik gösterdiğini bulmalarıydı [16].

İlk modern sentetik plastiklerin 1900'lerin başında geliştirilmesinin ardından, 1930'ların sonunda plastik malzemelerin özellikleri diğer malzeme çeşitleri ile boy ölçüşür düzeyde gelişmeye başlamıştır. Kolay biçim verilebilir olması, metallere oranla düşük yoğunlukta olması, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı dayanımı plastiğin yükselmesindeki en önemli özelliklerdir. Birçok üstün özelliğinin yanısıra sertlik ve dayanıklılık özelliklerin düşük olması plastik malzemelerin güçlendirilmesi için çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Bu eksikliğin giderilmesi amacıyla 1950'lerde polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Özellikle polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Ayrıca kompozit malzemeler dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek olmasına rağmen çok daha hafiftirler. Günümüzde iletken polimerlerin ve polimer kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonuna yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır [17,18].

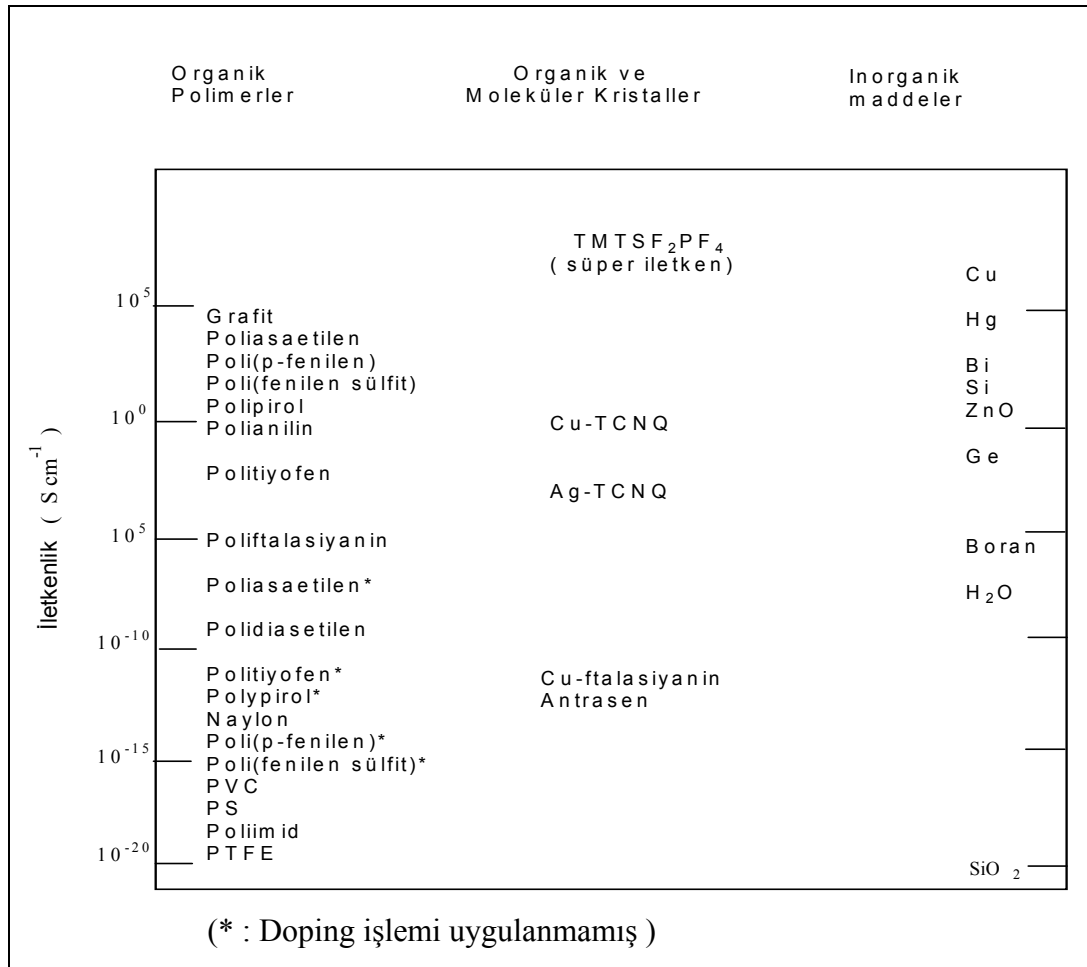
2.2. Polimerlerde İletkenlik

Bir elektrik alanı etkisi altında, bir sistemin elektrik yüklerinin geçişini sağlama özelliğine “elektiriksel iletkenlik” denir. Elektrik yük geçişi elektronların serbestçe hareket edebilmelerine bağlıdır. Polimer katılarında elektrik iletkenliği genellikle “Band Teorisi” ile açıklanır. Bu teoriye göre; atom veya moleküller katı halde bir araya geldiklerinde, değerlik elektronunun bulunduğu dış orbitaller bağ yapan σ ve bağ yapmayan σ^* orbitaller olarak ayrılırlar. Bu orbitaller birbiri ile karışarak sık istiflenmiş iki seri enerji seviyesi oluştururlar. Bunlar, “değerlik bandı” ve “iletkenlik bandı” olarak adlandırılırlar. Değerlik bandı; mevcut elektronlarla kısmen doldurulmuş veya iki band kısmen örtüşmüş ise bu durumda iki orbital arasında hiç bir enerji boşluğu kalmaz. Bunlara dışarıdan bir potansiyel uygulandığında, elektronların bir kısmı boş seviyeye doğru hareket edecektir ve katı boyunca serbestçe hareketlerini gerçekleştirerek akım üreteceklerdir. Diğer taraftan değerlik bandı dolu ve iletkenlik bandından ayrılmış ise, bu durumda dışarıdan uygulanan potansiyel sonucunda elektronların net bir hareketi sağlanamaz. Ancak çok fazla enerji verilerek elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçişleri sağlanabilir. Bu tür maddeler, yarı iletken ya da yalıtkan özellikte olurlar. Bu durum iki band arasındaki boşluğun büyüklüğü ile orantılıdır. Bu yüzden pek çok polimer yalıtkandır.



Şekil 2.1. Şematik band diyagramı [18]

İletken polimerler, metallerle yalıtkanlar arasında iletkenlik özelliğine sahip olan polimerlerdir. Polikonjuge polimerler normal hallerinde elektriği iletmezler. Ancak yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle karşılaştırılabilir düzeyde iletken polimerler elde edilebilir [18]. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişmektedir [19]. Bazı organik polimerlerin ve inorganik maddelerin iletkenlikleri Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Bazı organik polimerlerin ve inorganik maddelerin iletkenlikleri [19]

Yarı iletkenler ile konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, akımın; zamana, sıcaklığa, dış atmosfere ve potansiyele bağlı bir fonksiyonu olarak verilir. Elektriksel

iletkenlik, sıcaklık ile üstel olarak değişir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte; σ : Elektiriksel iletkenlik (Scm^{-1}), σ_0 : Sabit, E_a : Aktifleşme enerjisi olup bu enerjideki değişiklikler polimerlerde genellikle camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. K : Boltzmann sabiti, T : Mutlak sıcaklıktır.

Elektiriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (e_i) ve taşıyıcının mobilitesi (μ_i) ile doğru orantılıdır. Bu ifade;

$$\sigma = \sum \mu_i n_i e_i \quad (2.2)$$

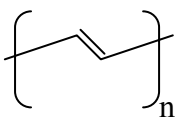
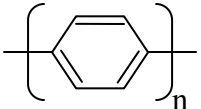
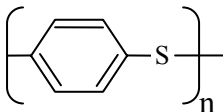
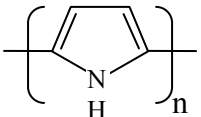
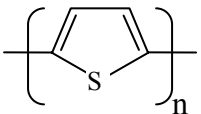
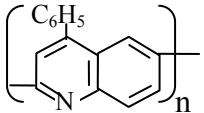
ile verilir.

2.3. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi, Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları

İletken polimerlerde elektrik iletim mekanizması, başka iletken malzemelerde olduğundan daha farklıdır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun bölgelerin bulunması gereklidir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar içeren polimerler sağlar. Fakat konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli olmaz. Bu polimerlerin iletkenliğini artırmak için “doping” işlemi uygulanır. Doping işlemi, iletken polimer hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip bir polimeri uygun olan bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek ile gerçekleştirilir. Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronların yükseltgen bir reaktif ile koparılıp, değerlik kabuğunun pozitif hale gelmesine “p” türü doping; indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilmesine ise “n” türü doping denir.

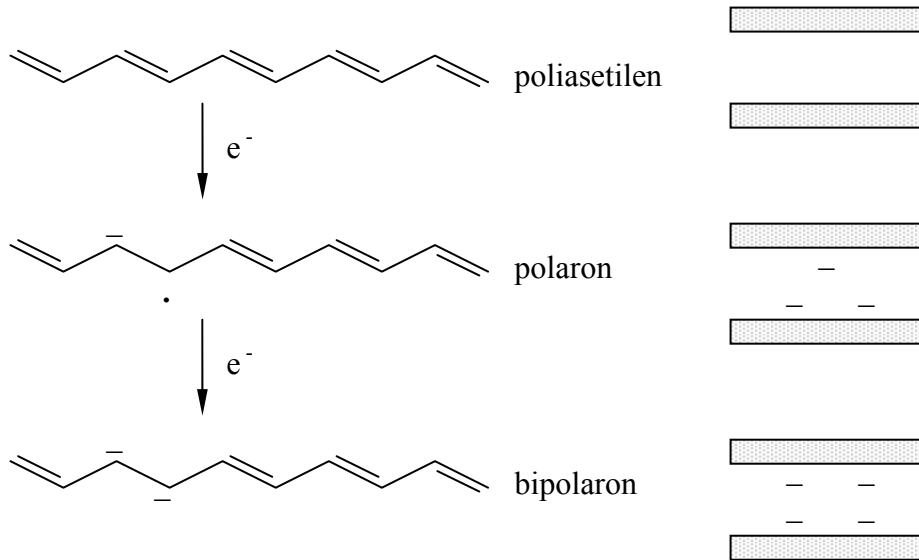
Doping yapıcı maddeler veya dopantlar, ya güçlü indirgen ya da güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler [20].

Çizelge 2.1. Doping edilmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri [21]

Polimer	Yapısal formülü	Doping maddesi ve yöntemi	İletkenliği (Scm^{-1})
Poliasetilen		Kimyasal ve Elektrokimyasal (I_2 , K, Li, AsF_5)	$500-1,5 \times 10^5$
Poli-p-fenilen		Kimyasal (AsF_5 , Li, K)	500
Poli-fenilen sülfür		Kimyasal (AsF_5)	1,0
Polipirol		Elektrokimyasal (BF_4^- , ClO_4^-)	$500-7,5 \times 10^3$
Politiyofen		Elektrokimyasal (BF_4^- , ClO_4^- , FeClO_4^-)	100
Poli(fenil-kinolin)		Kimyasal ve Elektrokimyasal (Sodyum naftalür)	50

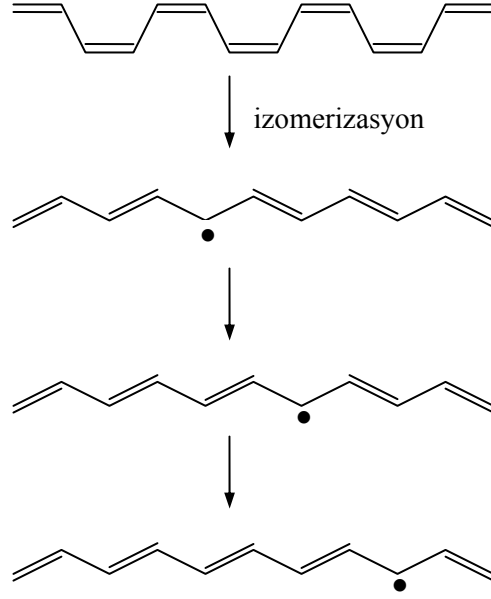
Dopantların yapısının, iletken polimerlerin kararlılığında önemli bir yeri vardır. Örneğin; poliasetilen, perklorik asitle doplandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklı hale gelir. Çizelge 2.1’de çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir [21].

Doping edilmiş bir polimerdeki elektron hareketi polaron, bipolaron, soliton oluşumları ve atlama (hopping) olayları ile açıklanır. Doping işleminde polimere verilen elektron, iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir. Bu şekilde oluşan yeni enerji seviyesi, yükün taşınmasını kolaylaştırır. Polimere doping yoluyla verilen elektron, Şekil 2.3’de görüldüğü gibi “polaron” olarak adlandırılan bir radikal anyon oluşmasını sağlar. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde, π bağının iki elektronu ile birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarona verilmesiyle “bipolaron” olarak adlandırılan dianyon oluşur. Her iki yapıda da band aralığına yerleşmiş olan elektronlar kolaylıkla iletkenlik bandına geçerek elektriksel iletkenliği sağlar. Polaron ve bipolaronların polimer zinciri boyunca hareketleri de iletkenliğe yardımcı olur.



Şekil 2.3. Poliasetelin n-türü doping işlemiyle polaron ve bipolaron oluşumu [22]

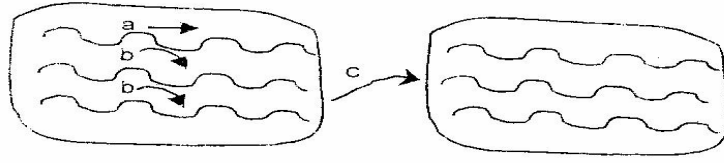
Polimerde iletkenliği etkileyen diğer bir kavram ise soliton oluşumudur. Soliton, cis ve trans yapının izomerizasyonu sırasında oluşan bir yapı kusuru olarak tanımlanabilir. Şekil 2.4’de poliasetilen zinciri üzerinde soliton oluşumu ve radikalın zincir boyunca hareketi gözlenmektedir.



Şekil 2.4. Cis poliasetilenin trans yapıya izomerizasyonu sırasında soliton oluşumu ve zincir boyunca hareketi [22]

Komşu iki polimer zincirinin π bağları arasındaki örtüşme, tek zincirdeki örtüşmeye oranla çok azdır. Dolayısıyla yük taşıyıcılar kendi polimer zinciri üzerinde delokalize olma eğiliminde olmakla birlikte, bazı bölgelerde zincirler arası atlamalar da gerçekleştirebilirler ki bu durum atlama (hopping) olarak adlandırılır. Hopping olayı iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığını, polimer zincirinde elektronik yükün hareketliliğinin de iletkenlikte yeri olduğunu göstermiştir [22].

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi, bir kristal yapıda zincir üzerinde, bir kristal yapıda zincirden zincire ve amorf bir bölgede zincirden zincire olmak üzere üç şekilde gerçekleşir.

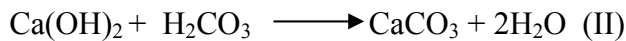


Şekil 2.5. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincir arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması

İletken polimerlerde gözlenen hopping olayının başlıca sebeplerinden biri de, polimer zincirinin amorf yapıda olmasıdır. Kristalin iletkenlerde, kristal örgüsünün mükemmel yakın yapısından dolayı yük taşıyıcılar homojen bir potansiyalle hareket ederler. Polimer filmlerinde ise amorf yapı nedeniyle yük taşıyıcılar lokalize olur ve böyle durumlarda lokalize olmuş kısımlar arasında atlamalar gerçekleşir [23].

2.4. Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Kalsiyum Karbonat

Kalsiyum karbonat doğada bulunan üç önemli elementin (kalsiyum, karbon ve oksijen) birleşmesinden oluşur. CaCO_3 , karbonik asit ve yanmış (I) veya karbonik asit ve sönmüş kirecin (II) reaksiyonundan oluşan basit bir tuzdur.



Endüstride kullanımı yaygındır. Dolgu ve kaplama proseslerinde, inşaat sektöründe, ev, araba ve mobilya boyalarında, fabrika bacalarındaki kirli gazların temizlenmesinde, asidik göl ve nehirlerin nötrleştirilmesinde ve kozmetik sanayi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. CaCO_3 'ün plastik ve dolgu maddesi olarak kullanılmasında diğer dolgu maddelerine göre pek çok avantajları vardır. Örneğin, kimyasal sadeliğinden dolayı polimerlerin yaşlanmasında olumsuz katalitik etkisini ortadan kaldırır. Plastiklerin yüzey parlaklığını artırır. Yüksek elastik modülü sayesinde dayanıklılığını ve basınca karşı direncini artırır. Yüksek beyazlık ve düşük kırılma indeksi sağlar. Çok ince tabakalı ürünlerde bozunmayı ve parçalanmayı

engeller. Zehirsiz, kokusuz, tatsız, hatta yiyecek paketlenmesinde kullanılan plastikler için de uygun bir katkı maddesidir. Plastiklerde dolgu maddesi olarak kullanılan CaCO_3 'ın ortalama tanecik büyüklüğü 0,07–2,0 μm , beyazlığı %95–%96, yağ absorpsiyon değeri 35–40 g/100 g, yüzey alanı 10–25 m^2/g mertebesinde olmalıdır.

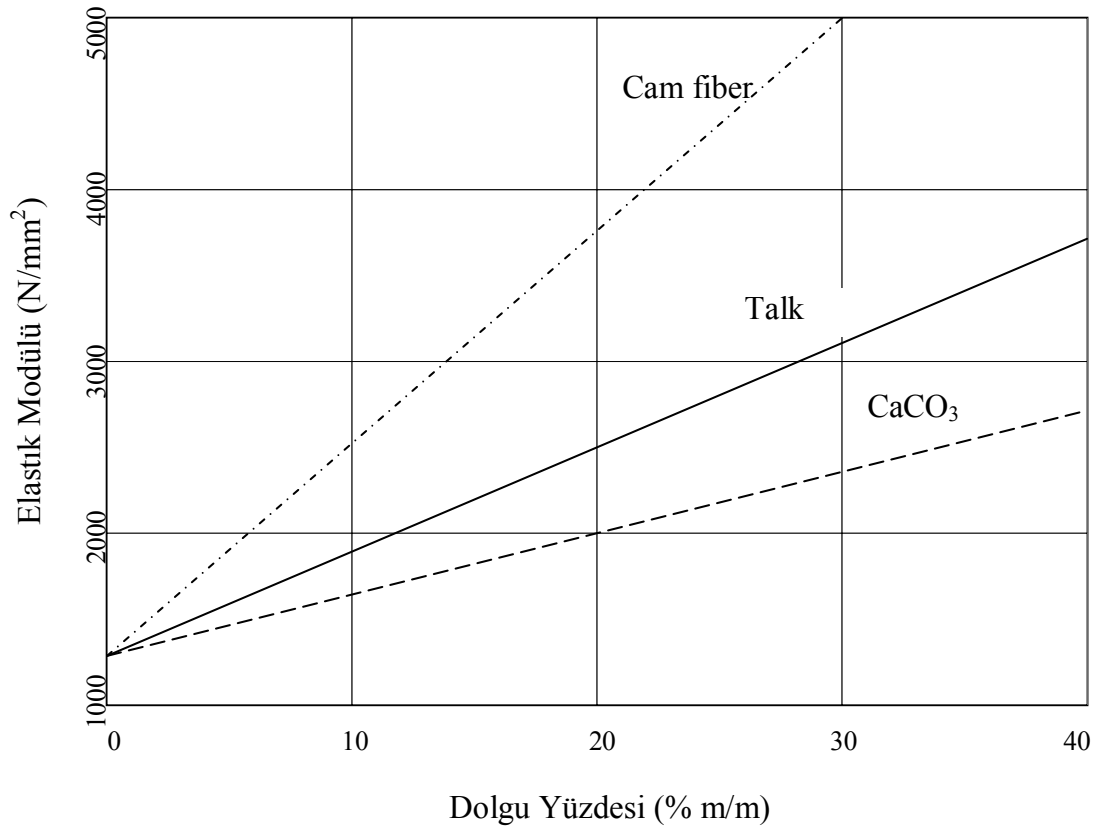
Çizelge 2.2'de polimer kompozit hazırlamada yaygın olarak kullanılan bazı maddelerinin refraktif indeks, yoğunluk, sertlik değerleri ve kristal türü/yapısı verilmiştir [24].

Çizelge 2.2. Bazı tipik dolgu maddeleri ve pigmentlerin fiziksel özellikleri

	Kırılma indisi n_D	Yoğunluk (g/cm^3)	Sertlik (Mohs)	Kristal türü /yapısı
Baryum sülfat	1,64	4,5	3–3,5	Rombo-hedral /kübik
Kalsiyum karbonat				
— Aragonite	1,63	2,95	3,5–4	Rombo-hedral / di-piramid
— Calcite	1,6	2,6–2,8	3	Rombo-hedral /kübik veya iğne yapılı
Dolomit	1,60–1,62	2,85–2,95	3,5–4	Rombo-hedral /kübik
Kaolin	1,57	2,60–2,63	2	Tri-klinik /ince tabakalı
Kuvars	1,549	2,65	7	Trigonal /lamel katmanlı
Talk	1,57	2,7–2,8	1	Mono-prizmatik /iğne yapılı
Titan dioksit				
— Anatase	2,55	3,87	5,5–6	Tetragonal
— Brookite	—	4,17	5,5–6	
— Rutile	2,75	4,26	6–6,5	

Yukarıda adı geçen maddelerin polimerler ile birleştirilip kompozitleri hazırlandığında, elastiklik modüllerini de artırdıkları bilinmektedir.

Şekil 2.6’da polipropilen ile hazırlanan çeşitli kompozitlerde dolgu maddelerinin, elastiklik modülü üzerine olan pozitif etkileri görülmektedir [24].



Şekil 2.6. Çeşitli dolgu maddelerinin polipropilen'in elastiklik modülüne etkisi [24]

2.5. İletken Polimer Kompozit Sentez Yöntemleri

Polimerleri iletken hale dönüştürmede tek bir yöntem yoktur. İletken polimer sentezinde π elektronlarının dağılımı önemli bir rol oynadığından, başlangıçtaki monomerde bulunan aromatik yapı ya da çoklu konjuge bağ yapısı sonuçta elde edilen polimerin temel yapısında korunmuş olmalıdır.

İletken polimerler, kimyasal polimerleşme, elektrokimyasal polimerleşme, kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme, fotokimyasal polimerleşme, polimer-metal kompleksleri (koordinasyon polimerleri), metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi, emülsiyon polimerleşme, piroliz gibi teknikler kullanılarak sentezlenebilir [25].

2.5.1. Kimyasal yöntem

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücünde çözülülerek, katalizör eşliğinde bir yükseltgenme veya indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz ya da tuz) kullanılarak polimerleştirilir. Örneğin, metal tuzları stokiyometrik oranlarda polimerleştirme ortamına konulur. Reaksiyon sonucunda elde edilen iletken polimer, dikkatlice saflaştırılır ve istenilen oranda ürün elde edilebilir.

Bu yöntemin, istenilen miktarda ve ucuz maliyetle ürün elde edilebilme gibi avantajları olmasına karşılık, yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlık içermesi gibi dezavantajları da vardır.

Kimyasal polimerleşme yönteminde uygun dopant maddesi ve katalizör kullanılması da önemlidir. Yapılan bir çalışmada [26], poli(p-fenilen) sentezi için dopant ve katalizör olarak sırasıyla CuCl_2 ve AlCl_3 kullanılmış ve polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Fakat dopant maddesi olarak AsF_5 , AlCl_3 , FeCl_3 , vb. p-tipi alıcılar veya K, Li vb. n-tipi vericilerle reaksiyona sokulduğunda iletkenlik gösteren poli(p-fenilen) sentezlenmiş ve iletkenliğin $0,3 \text{ Scm}^{-1}$ – 500 Scm^{-1} aralığında değiştiği gözlenmiştir.

Başka bir çalışmada [27] , çözücü olarak metanol, dopant maddesi olarak da 2,5 M FeCl_3 kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğin 190 Scm^{-1} 'e ulaştığı belirlenmiştir.

2.5.2. Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konulur. Yapılan elektroliz sonucunda, çözeltide veya elektrot yüzeyinde, monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon ve radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikal olarak polimerleşme gerçekleşir.

Polimerleşme hücresinde genellikle, çalışma ve karşı referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir. Hücre içine konulan sulu veya susuz ortamdaki monomer çözeltisinin, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltogramı alınarak sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde, çözücü olarak destek elektrolitin veya elektrotların reaksiyon vermemesidir.

Elektrokimyasal polimerleşmenin, kontrollü potansiyel veya akım uygulanması (sabit potansiyel ve sabit akım elektrolizi), başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilmesi gibi üstünlükleri vardır. Bu yüzden kimyasal yöntemle göre daha saf, yan ürünlerden ve kirliliklerden arınmış ürünler elde etmek mümkündür [28].

2.5.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntem

Bu yöntemde önce kimyasal olarak iki veya daha fazla monomerden oligomer hazırlanmakta, daha sonra elektrokimyasal yöntemle kopolimeri sentezlenerek yapı analizleri yapılmaktadır. Yapılan bir çalışmada [29] 2,5-tienilen ve 2,5-furanilen birimlerinden oluşan oligomerik yapı önce kimyasal olarak sentezlenmiş, sonra bu birimlerden elektrokimyasal yöntemle kopolimerler elde edilmiştir. Tiyofen ve furanın yükseltgenme potansiyelleri sırasıyla 2,07 V ve 1,76 V olduğu halde, tiyofen ve furandan oluşan oligomerin 1,06 V da polimerleştiği, dolayısıyla yükseltgenme basamağının her bir monomerinkinden daha düşük olduğu bulunmuştur.

2.5.4. Fotokimyasal polimerleşme

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığı varlığında veya UV lambası gibi ortamlarda gerçekleşmektedir. Bu yöntemde polimerleşme fotobaşlatıcılarla başlatılır. Örneğin pirolün fotokimyasal polimerleşmesi için rutenyum (II) kompleksleri fotobaşlatıcı olarak kullanılmaktadır. Fotoışınlama ile rutenyum (II), rutenyum (III)'e yükseltgenmekte ve polimerleşme bir elektron transferi ile başlamaktadır. Benzotiyofenin fotokimyasal polimerleşmesi CCl_4 ve tetrabütilamonyum bromür kullanılarak asetonitrilde yapılmıştır.

2.5.5. Polimer–metal kompleksleri

Polimer metal kompleksleri koordinasyon polimerleri olarak da adlandırılır. Koordinasyon polimerlerinde merkezdeki metal iyonları polimerik ligantlarla çevrilmiştir. Polimer-metal kompleksleri düşük molekül kütleli metal komplekslerinden farklı olarak, farklı katalitik aktiflik ve değişik özellikler gösterirler. Polimer-metal kompleksleri elektronik malzemelerde polielektrolit olarak, yanmaz malzemelerde, katyon değişim reçinelerinde, yapay diş yapımında, organik sentezlerde, su kirliliğinin kontrolünde kullanılır.

2.5.6. Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi

Bu tür polimerleşmenin diğer yöntemlerden en önemli farkı, çift bağların polimerde korunmuş olmasıdır. Kullanılan katalizörler Ziegler-Natta polimerleşmesinde kullanılanlara benzer hatta aynı olabilir yani geçiş metali organometalik olarak alkillenmiş bileşiklerdir.

2.5.7. Emülsiyon polimerleşmesi

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtma fazı içinde emüsyon halinde dağıtılmıştır. Burada başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak

monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde stabil olarak tutulur. Bunlardan en yaygın kullanılan sodyumdodesilsülfattır. Bu polimerizasyon tekniği ile 1 mikrometre civarında tek düze küresel partiküller elde edilir.

2.5.8. Piroliz

Uzun aromatik yapılar oluşturmak için heteropolimerin ısıtılarak heteroatomun uzaklaştırılmasıyla iletken polimerin sentezlenme işlemidir. Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı polimerin doğasına ve şekline bağlı olarak bir film veya toz halinde olabilir.

2.6. Poliinden ile Yapılan Çalışmalar

İlk kez Kramer ve Spilker'in yaptığı bir çalışma ile indenin polimerleşebilir bir olefin olduğu gösterilmiştir. Daha önceki çalışmalarda sadece düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilmesine rağmen polimerleşme sülfirik asit, ısı, antimon pentaklorür, gibi çeşitli katalizörlerin kullanımıyla daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlenmiştir. O zamanlar bu konuda detaylı bir mekanizma oluşturulamamasına rağmen daha sonra hidrojen atomu ile ilgili araştırmalara önayak olmuştur. Yakın tarihte ise özellikle katyonik reaktörler ile indenin saldırı amaçlı kullanılabileceği ihtimali farkedilmiştir. Dolayısıyla inden ve türevlerinin polimerizasyonu daha detaylı olarak araştırılmaya başlanmıştır. Reaktör olarak kullanılan Lewis asit listesi, bor tri-florür ve titanyum tetra-klorürü içine alacak şekilde genişletilmiştir. Bu iki katalizörü kullanarak düşük sıcaklıkta, benzen çözücüsünde yapılan çalışmalarda moleküler ağırlığı 2×10^6 'ya ulaşan yüksek viskoziteli polimerler üretilmiştir [30].

İnden ile yapılan çalışmalardan bir diğerinde ise $SbCl_6$ başlatıcı kullanılarak polimerleşme dercesi 15 olan poliinden sentezlenirken, $SnCl_4$ kullanımıyla da polimerleşme dercesi 20 olan çeşitli düşük mol kütleli birimler elde edilmiştir. Bu çalışmaların hiçbirinde indenin polimerleşme mekanizması aydınlatılamamıştır.

İnden ve inden türlerinin katyonik polimerleşmesi daha sonraki yıllarda tartışılmış [31] ve karmaşık çalışmalara da rastlanmıştır [32].

Metilen diklorürde indenin katyonik polimerleşmesi tropilyum hegzakloroantimon ve ksantilyum perklorat başlatıcıları ile 10^{-2} M derişimli çözeltide gerçekleştirilmiştir. Tropilyum hegzakloroantimon başlatıcısı kullanıldığında polimerleşme reaksiyonu diğer başlatıcıya nazaran daha hızlı olmuştur. Mol kütlesi yaklaşık 10.000 olarak bulunmuştur [32].

İnden daha sonraki yıllarda çeşitli başlatıcıların kullanımıyla kimyasal yöntemle polimerleştirilmiştir [33, 34]. Eckard ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tropilyum hegzakloroantimon ($C_7H_7^+SbCl_5^-$) başlatıcı sistemi ile $22^\circ C$ 'da metilendiklorür (CH_2Cl_2) çözücüsü kullanılarak $2,3 \times 10^{-3}$ M derişimli çözeltide gerçekleştirilen polimerleşmede, 15 dakikada %97 verimle poliinden elde edilmiştir [30]. Palton ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise Kümil klorür / Titanyum tetraklorür ($CumCl/TiCl_4$) başlatıcı sistemi kullanılarak $(-40) - (-75)^\circ C$ sıcaklık aralığında, metilen diklorür (CH_2Cl_2) çözücüsünde 6 dakikada inden monomerinden katyonik polimerleşme ile %100 verimle poliinden elde edilmiştir [35]. Kanaoka ve arkadaşları, Triklorasetik asit/Kalay tetraklorür ($CCl_3COOH/SnCl_4$) başlatıcı sistemini kullanarak, metanol çözücüsünde $0-78^\circ C$ 'da katyonik polimerleşme ile poliinden elde etmişlerdir [36].

1970'li yıllarda vinil, siklik ve diğer monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleşmesi hakkında çalışmalar yayınlanmaya başlanmıştır. Bununla birlikte indenin elektrokimyasal polimerleşmesi Kikuchi adlı bilim adamı dışında çalışılmamıştır. Yapılan çalışmalarda, $LiClO_4$, asetonitril, asetik anhidrit çözelti ortamında polimerleşmeyi sağlamıştır. %20 gibi düşük bir verimle ürün elde etmiştir. Yüksek verim yüzdeli ürünler elde etmek için, indenin elektrokimyasal polimerleştirilmesinde farklı destek elektrolit ve çözücüler kullanılmıştır ve farklı verimler elde edilmiştir [37, 38].

2.7. İletken Polimer Kompozitlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler son 20 yıldır pek çok alanda kullanılmalarından dolayı bilimsel çalışmaları oldukça yaygındır. İletken polimer ve polimer kompozitlerinin bazı endüstriyel uygulama alanları şunlardır:

- Şarj olabilen pil yapımında
- Diyot, transistör ve kapasitör yapımında
- pH sensörlerinde
- Gaz sensörlerinde
- Biyosensörlerde
- Fotoelektrokimyasal hücrelerde
- Elektrokromik aletlerde
- Korozyon inhibitörü olarak
- Elektroeolojik çalışmalarda

2.8. Elektroeoloji

2.8.1. Elektroeoloji olayı

Elektroeoloji, elektrik alana maruz kalan bir akışkanın, akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği bilim dalıdır.

Tarihte elektroeoloji olayının ilk adımı 1896 da Alexander Wilmer Duff tarafından atılmıştır. Duff, gliserin, kunduz yağı ve ağır parafin üzerinden elektrik alan geçirerek viskozitelerindeki küçük değişimi gözlemlemiştir [39]. Yine 19. yüzyılda Priestley ve Wincle, nötral parçacıkların dielektrik duyarlılıktaki süspansiyon ortamından elektrik geçirilmesiyle birbirine bitişik inci tanecikleri gibi sıralandığını keşfetmişlerdir [39]. Ancak elektroeolojik ve magnetoeolojik parçacıklarla aktif olarak çalışılmaya başlanması, 1940’larda Willis M.Winslow tarafından gerçekleştirildi. Winslow’ un 1940’larda aldığı üç patentten [40–42] ilki 1947’de ER

akışkanın tork şanzımanında uygulanmasıyla ilgili olarak verildi. Daha sonra araştırma sonuçlarını yayınlamasıyla elektoreoloji bilimi doğmuş oldu ve onu keşfeden bilim adamının ismini alarak “Winslow Etkisi” olarak anıldı [12].

ER, elektrik alanın sıvı dispersiyonlar üzerine olan etkisiyle ilgilenir. Bu etki ya sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç ya da sıvının katıya dönüşümü şeklinde kendini gösterir. Bu olayı etkileyen en önemli faktörler elektrik alan kuvvetinin büyüklüğü, alan frekansı, kayma hızı, kayma gerilimi, sıcaklık, tanecik boyutu, süspansiyon derişimi (veya tanecik hacim kesri) ve promoter olarak rapor edilmiştir [12].

2.8.2. Reoloji

Reoloji, Yunanca akış anlamına gelen “rheo” kelimesinden türemiş bir sözcüktür. Tanım olarak; her türlü malzemenin akış davranışının incelendiği bilim dalı olmasına rağmen reoloji araştırmacıları tarafından yalnızca katı ve sıvı malzemelerin akış davranışlarının incelenmesi ile sınırlandırılmıştır. Su, yağ gibi sıvılar bilinen akış özellikleri sergiledikleri halde, mayonez, bal, oyun hamuru, diş macunu gibi malzemeler daha karmaşık ve alışılmadık akış davranışı gösterirler. Reoloji bu karmaşık malzemelerin akış davranışları üzerine eğilen bilim dalıdır.

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

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.3)$$

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

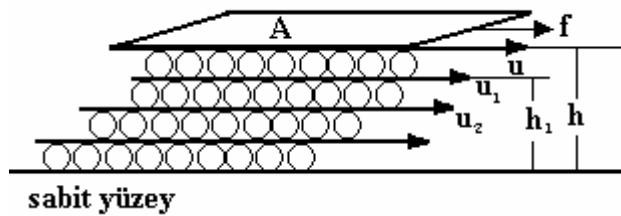
Bir viskoz akışkanın deformasyonu, kayma hızı ($\dot{\gamma}$) ile kayma gerilimine (τ) bağlıdır. Kayma gerilimi ve kayma hızı bilindiği zaman viskozite (η) ve kinematik viskozite (ν) hesaplanabilir:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{du/dy} \quad (2.4)$$

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.5)$$

ρ : yoğunluk (kg/m^3)

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Şekil 2.7’ de viskozite olayı fiziksel olarak gösterilmektedir [39].



Şekil 2.7. Viskozite olayı. f: Sürtünme kuvveti, A:Yüzey alanı, u: Bağlı hız, h: Plaklar arası kalınlık [39]

Newton' a göre viskozite Eş. 2.5' de verildiği gibi tanımlanmaktadır. Burada olduğu gibi viskozitenin kayma hızından bağımsız olması durumunda akışkan Newtonian'dır. Elektoreolojik özellik gösteren akışkanlar, Newtonian davranıştan sapma gösterirler ve Non-Newtonian akışkan olarak adlandırılırlar. Bu durumda kayma gerilimi kayma hızının üstel değerleriyle değişir.

Reolojik akışkanlar için, kayma gerilimi aşağıdaki eşitlikten de hesaplanabilir [39]:

$$\tau = \tau_E + \tau_V \quad (2.6)$$

Burada , τ_E uygulanan dış elektrik alanın etkisi altındaki kayma gerilimi ve τ_V elektrik alan yokken akıştaki dirençtir. τ_V hidrodinamik veya viskoz bileşen olarak da adlandırılabilir.

2.8.3. Elektoreolojik akışkanların reolojisi

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

Bir ER akışkanın reolojik özellikleri, elektrik alan uygulandığında, Newtonian' dan Bingham türü akışa geçiş sergiler. Bir ER akışkanın herhangi bir elektrik alan değerinde kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki bağıntı, Eş. 2.7 ile verilmektedir [43].

$$\tau = \tau_E + \eta_s \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

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

$$\tau = \tau_y + \eta \frac{du}{dy} \quad \tau > \tau_y \quad \text{ise} \quad (2.8)$$

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

ER akışkanların reolojisiyle ilgili verilmesi gereken bir başka kavram da Mason sayısıdır (Mn). Bu karakteristik sayı, viskoz kuvvetlerin elektriksel kuvvetlere oranı olarak tanımlanır [44].

$$Mn = \frac{\text{Viskoz kuvvetler}}{\text{Polarizasyon kuvveti}} \quad (2.9)$$

2.8.4. Elektoreolojik akışkanlar

Elektoreolojik akışkanların oluşturulması basit bir işlemdir. Yalıtkan bir sıvı içinde dağıtılmış mikrometre boyutunda parçacıklardan meydana gelirler. Taşıyıcı sıvı ve tanecik haricinde surfaktantlar veya aktive edici maddeler de kullanılabilir. Bir ER akışkanda hem taşıyıcı sıvı hem de tanecikler kutuplanabilir özellikte olabilir. ER akışkan oluşturulurken kullanım amacına uygun doğrultuda bileşenler seçilmelidir.

ER akışkanda kullanılan taşıyıcı sıvı ile tanecikler arasındaki dielektriksel uyum, ER etkiye artış sağlar. Polimerler elektriksel özelliklerinin modifiye edilebilirliklerine bağlı olarak ER malzemelerin önemli bir sınıfını oluştururlar. ER malzemelerin elektrik alan kuvvetinin etkisiyle viskozitelerinde birkaç milisaniyede gösterdikleri

artış, titreşimin kontrol edilebilmesi ve enerjinin aktarılabilmesi için eşsiz bir mekanizma sergiler.

Yarı iletkenlerden daha düşük iletkenlik değerlerine sahip tanecik içeren süspansiyonların ER aktivitesi, genellikle hidrofilik katkılara bağlıdır. Bu hidrofilik etki, tanecik yüzeyini aktive ederek taneciklerin kutuplanmasına sebep olur. Hem organik hem de inorganik tanecikler için aktive edici olarak en çok su kullanılır. Katkı maddesi olarak surfaktantlar ve diğer polar sıvılar da önerilir [45].

Elektroreolojik akışkanların elektrik alan kuvvetinin etkisiyle katılaşması şöyle açıklanır; süspansiyonlara uygulanan elektrik alan kuvvetinin etkisiyle hemen hemen tüm tanecikler, zıt yüklü kutuplarının yan yana dizildiği bir yapı oluşturur. Bu zıt kutuplar arasındaki çekim kuvveti parçacıkları birbirine yapıştırır. Birbirini izleyen parçacıklar tıpkı ipe dizilen zincirler gibi uç uca eklenerek sıralanır. ER bir akışkan içerisinde parçacıklar tarafından oluşturulan zincirler akışkan kabının bir ucundan diğer ucuna doğru hızla büyür. ER etki bu zincirlerden meydana gelen kayma geriliminden kaynaklanır.

Süspansiyonun kayma gerilimi büyük ölçüde tanecik derişimlerine bağlıdır. Akışkan içindeki tanecik derişimi ne kadar fazla ise, akışkanın kayma gerilimi o kadar fazladır.

İdeal bir ER akışkanın şu özelliklere sahip olduğu varsayılır [39]:

- Tanecikler küresel ve eşit tanecik boyutlarındadır.
- ER akışkanlar için elektrostatik etkileşim baskın etkileşimdir. Diğer etkileşimler ihmal edilir.
- Her bir tanecik dizisindeki kutuplaşma özdeştir.
- Mükemmel ve doğru şeklindeki tanecik zincirleri, elektrot boşluğu boyunca düzgün olarak yayılır.

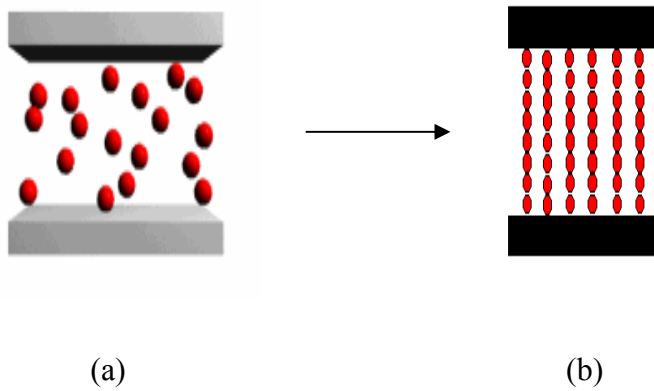
- Dizi kaydırıldığında statik (durgun) ya da yarı statik durumların oluşum oranı düşüktür.
- Kayma boyunca bütün taneciklerin ayrılması özdeştir.

2.8.5. ER aktiflik üzerine etki eden faktörler

ER aktivite üzerine etki eden önemli parametreler, uygulanan elektrik alan kuvveti, elektrik alan frekansı, tanecik iletkenliği, tanecik dielektrik özellikleri, tanecik derişimi, sıcaklık, promoter içermesi, dağıtıcı yalıtkan sıvı ortam, v.b. gibidir. Bu kısımda bu parametrelerin ER aktiflik üzerine etkileri kısaca özetlenecektir.

Elektrik alan kuvveti

ER akışkanda, elektrik alan uygulanmadan önce süspansiyondaki tanecikler rastgele dağılmışlardır. Elektrik alan uygulandığında tanecikler bir doğru boyunca sıralanır ve ER akışkanlar elektrik alan etkisiyle polarlanır. Polarize olmuş parçacıklar etkileşir ve zincir oluşumu veya lif yapısı gözlenir. Taneciklerin polarlanması sonucu gerçekleşen bu olay elektoreoloji olayı olarak ifade edilir. Bunun için genellikle doğru akım güç kaynağı kullanılır. Elektrik alan kuvveti genellikle 0-10 kV/mm arısında olabilir.



Şekil 2.8. Bir ER akışkanda elektrik alan uygulandığında oluşan değişikliklerin şematik gösterilişi (a) Elektrik alan uygulanmadan önce (b) Elektrik alan uygulanmadan sonraki ER tanecikleri [46]

Bir ER akışkana yüksek elektrik alan kuvveti uygulandığında bir gerilim elde edilir. Kritik elektrik alan kuvveti (E_k) altında ER akışkan hiçbir ER etki göstermez, ancak E_k 'dan daha yüksek elektrik alan kuvveti uygulandığında, kayma gerilimi yüksek değerlerde gözlenebilir. Kayma geriliminin elektrik alan kuvveti ile doğru orantılı olarak arttığı bulunmuştur [46].

Elektrik alan frekansı

ER çalışmaların pek çoğu dc elektrik alan altında (sabit frekansta), bazıları da ac elektrik alan altında (değişken frekansta) yapılmıştır. Alan frekansının ER aktivite üzerine etkisi değişkenlik göstermektedir. Gao ve Zhao β -siklodekstrin polimeri ile aktivite değişimini incelemişlerdir. 100 Hz'ten sonra frekans artışı ile ER aktivitenin azaldığı kaydedilmiştir [47]. Yılmaz ve arkadaşları PMMA-b-PSt/SO sistemi ile yaptıkları çalışmada frekans artışı ile ER aktivitenin azaldığını rapor etmişlerdir [48].

Tanecik iletkenliği

Bir dış elektrik alan kuvveti altında ER etkinin artmasında polarizasyonun önemli bir rol oynadığı bilinir. Burada tanecik dielektrik özellikleri ve iletkenliği ER etkinin oluşumuna neden olur. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada taneciklerin 10^{-7} Sm^{-1} iletkenliğe sahip olduklarında iyi bir ER etki göstereceğini belirtmişlerdir [13]. Yüksek iletkenliğe sahip taneciklerin yüksek elektrik alan kuvvetlerinde elektriksel olarak bozulmaya uğradığı belirtilmektedir.

Tanecik dielektrik özelliği

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

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.10)$$

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

Polarizasyondaki iki parametrenin, yüksek ER davranışı için anahtar olabileceği düşünülmektedir. Bu mekanizma ile yüksek ER aktif materyallerin ara yüzey polarizasyon yöntemi ve tüm ER aktif davranışları açıklanabilmektedir. ER akışkanlarda parçacıkların polarizasyon özelliği ve iletkenlik önemli rol oynamaktadır. Hao [49] ER etkinin ara yüzey polarizasyonu ile ilgili olduğunu ve ara yüzey polarizasyonunun ER akışkanın iletkenliği ve dielektrik sabiti tarafından belirlendiğini belirtti. Araştırmacıların TiO_2 süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada yüksek dielektrik sabitinden dolayı iyi bir ER etki gözlenememiştir. Çünkü yüksek dielektrik sabitine sahip taneciklerde elektrik alan kuvveti altında yüksek dielektrik kaybı meydana gelmektedir. Yang ve arkadaşları bakır ftalosiyanın ile dop ettikleri TiO_2 'in silikon yağı içerisindeki süspansiyonlarında, daha düşük dielektrik sabitine sahip olması nedeniyle yüksek ER etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir [50]. Otsubo silika süspansiyonlarının yüksek dielektrik sabitinden dolayı yüzeylerine su absorplamalarının ER performans için önemli bir faktör olduğunu bulmuştur [51]. Gehin ve arkadaşları 10^{-9} Sm^{-1} iletkenliğe sahip olan silika süspansiyonlarının 1000 Hz frekansta dielektrik sabitinin 2,68 olduğunu bulmuşlardır [52].

Tanecik hacim kesri

ER akışkanlar yalıtkan yağ içerisinde dağılmış taneciklerden oluşmuşlardır. Yalıtkan yağ içerisinde dağılmış ER aktif taneciklerin miktarının ölçüsü de tanecik hacim kesridir. Yağ içerisinde dağılmış taneciklerin miktarı arttıkça ER aktivitesi de artar fakat bununda bir sınırı vardır. Süspansiyon çok derişik olduğunda pasta kıvamını alır. Koloidal kararsızlık göstermeye başlar. Elektrik alan kuvveti sıfır iken dahi süspansiyon katı halde bulunabilir. Elektrik alan yokluğunda ER akış süresi kısa, elektrik alan varlığında ise akış süresinin uzun olması istenir.

Elektrik alan uygulandığında süspansiyonda büyük bir ER karşılığı alabilmek için, derişimin çok yüksek olmadığı kararlı bir süspansiyona ihtiyaç vardır. ER akışkanı hazırlamaktaki güçlüklerden birisi de uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökmeye karşı direncinin korunamamasıdır.

Bir ER süspansiyonda okunan gerilim ve viskozitenin büyüklüğünün değişimi tanecik hacim kesrine bağlıdır. Şahin ve arkadaşlarının polipirol süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada derişim arttıkça ER aktivitenin arttığı rapor edilmiştir [53]. Bu artış derişimin artmasıyla polarizasyon kuvvetlerinin artış göstermesi ve buna bağlı olarak ER aktivitenin artışı ifade eder.

Sıcaklık

Sıcaklık etkisi ER etkiyi değerlendirmek için çok önemli parametrelerden biridir. Sıcaklığın ER akışkan üzerine etkisi iki şekilde açıklanmaktadır. Birincisi ER akışkan için sıcaklık, parçacıkların polarizasyonunu değiştirebilir. İkincisi ise Brown hareketleridir. Sıcaklık taneciklerin çarpışma sayısının artmasını sağlar. Dolayısıyla yüksek sıcaklıkta Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı yeterince zayıf hale gelirse, bu durum ER etkinin azalmasına neden olur. Eğer sıcaklık aşırı bir şekilde artarsa ER etki için sıcaklık baskın bir faktör olur. Ancak süspansiyonlarda Brown etkisi gözlenmez.

ER aktivite üzerine sıcaklığın etkisi karmaşıktır. Bu konuda literatürde yapılan çalışmalarda çelişkiler gözlenmiştir. Yılmaz ve arkadaşlarının polimetilmetakrilat-blok-polisitren/silikon yağı sistemi ile yaptıkları çalışmada, 25-125°C sıcaklık aralığında kayma geriliminin sıcaklık ile değişimini incelemişlerdir [48]. Kayma geriliminin artan sıcaklık ile azaldığını belirtmişlerdir. 25-125°C aralığında kayma gerilimi kaybı hesaplanmıştır. %20 polimetilmetakrilat-blok-polisitren/silikon yağı hazırlanan süspansiyonların minimum kayma gerilimi kaybı 140 Pa bulunmuştur. Liu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada ise 25-95°C sıcaklık aralığında sıcaklık arttıkça ER aktivitenin arttığını rapor etmişlerdir [54].

Yaş ER süspansiyonların -20 ile +70°C arasında suyun donması ve buharlaşması ihtimalinden dolayı dar bir sıcaklık çalışma aralığına sahip olduğuna inanılır. Susuz ER süspansiyonlarında ise geniş bir çalışma sıcaklık aralığı mevcut olup, bununla beraber, yüksek sıcaklıkta büyük iletkenlik sağlanamaz ve çoğu susuz ER akışkanlar ise iyonik materyallerden yapılmıştır [55].

Promoter

ER akışkanlar elektriksel bozunmayı engellemek için dispersiyon ortamı olarak iletken olmayan sıvılara ihtiyaç duyarlar. Fakat çoğu zaman da ER etkiyi artırmak veya bazı durumlarda ER etkiyi gözleyebilmek için eser miktarda su veya başka polar sıvılara ihtiyaçları vardır. Bu tür sıvılara promoter (teşvik edici) adı verilir. Bu sıvılar süspansiyon içerisinde polarizasyonu sağlar ve akışkanı ER aktif hale getirir. Çoğu ER akışkanlar yapılarında %0,01 ile %5 arasında promoter içermektedir. Çoğu durumlarda katkı maddeleri önemlidir. Block, katkı maddelerinden su, asit (organik ve inorganik) alkali, tuz ve yüzey aktif maddelerin yaygın olarak kullanıldığını rapor etmiştir [13].

Uygulanan elektrik alana tepki gösterebilmek ve büyük miktarlarda ER etki oluşturabilmek için bazı organik taneciklerin oluşturduğu süspansiyon ortamında küçük miktarlarda su gibi polar bir maddenin varlığına ihtiyaç vardır. Bununla birlikte suyun varlığı süspansiyon ortamının iletkenliğini artırır. Fakat ER sıvıların uygulama alanlarında güçlükler doğurur.

1985 yılından önce ER akışkanların karşılık vermesinde suyun anahtar bir rol oynadığı düşünülüyordu. 1985 yılında Block ve Kelly ER aktivite için eser miktarda su veya herhangi polar sıvıya ihtiyaç göstermeyen susuz ER akışkanları geliştirdiler. Fakat susuz ER akışkanların, yaş ER akışkanların yerini alıp alamayacağı henüz tam kesinlik kazanmış değildir.

Kolloidal kararlılık

ER akışkanların uygulamaları açısından karşılaşılan en büyük sorunlar kolloidal kararsızlık ve tortu bırakmadır. Kararlı bir koloidal dispersiyonun uzun bir zaman aralığında dispers olmuş fazı dağılma ortamında asılı kalabilmelidir.

ER aktivitenin bir süspansiyondaki tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Süspansiyona bir elektrik alan uygulandığında, bu etkileşimler sonucunda tanecikler zincir yapısı oluşturur. Süspansiyon yapısının yerçekimine karşı dayanıklı ve kolloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilmektedir. Literatürde ER aktivite gösteren tanecik büyüklükleri 0,1–100 µm arasında olduğu belirtilmiştir [56].

2.8.6. ER akışkanların verimi

ER verimi, elektrik alan uygulanması ile viskozitede meydana gelen bağıl artış olarak ifade edilir. ER etkinin pratik uygulamaları için aranan özellik, akışkanın en düşük elektrik alanda mümkün olabilen en yüksek elektroviskoziteye sahip olabilmesidir [57]. ER viskozite, Eş. 2.11 ile tanımlanırsa;

$$\Delta\eta = \eta_E - \eta_0 \quad (2.11)$$

ER etkinin verimi;

$$e = \frac{\Delta\eta_E}{\eta_0} \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir.

Eş. 2.12’de kullanılan;

η_E = Süspansiyonun elektrik alan varlığında viskozitesi

η_0 = Süspansiyonun elektrik alan sıfırken viskozitesi

e = ER verimi

η_E değeri, belli bir tanecik derişiminde uygulanan elektrik alanla birlikte, taneciklerden oluşan zincir benzeri yapıların kayma değerindeki dirence bağlıdır. Tanecikler yokken taşıyıcı sıvının η_0 ve η_E viskoziteleri ihmal edilebilir ve elektrik alan kuvveti sıfır olduğunda ortamın ER verimi; $e = (\eta_E - \eta_0) / \eta_0 = 0$ dır. Ortama tanecikler gönderildiğinde, ER etki pozitifse η_E değeri η_0 değerinden daha büyük olacaktır. ($\eta_E > \eta_0$). Çünkü elektrik alan varlığında tanecikler arasında zincir yapısı oluştuğundan viskozite artacak dolayısıyla $e > 0$ olacaktır. Viskozite değerindeki ve dolayısıyla ER verimindeki artış, süspansiyonun derişimiyle de doğru orantılıdır. Ancak bu artış belli bir derişim değerinden sonra ER veriminde azalmaya sebep olur [58].

Lengalova ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [57], $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, TiO_2 , talk ve PAn ile hazırlanan süspansiyonların ER verimi incelenmiştir. $E = 2,5$ kV/mm elektrik alan kuvveti uygulandığında yüksek viskozite değeri gösteren $Mg(OH)_2$ ’ in ER veriminin çok düşük olduğu gözlenmiş bunun sebebi olarak ise, elektrik alan sıfırken $Mg(OH)_2$ ’ in viskozitesinin çok yüksek olması gösterilmiştir. PAn’ in ise en yüksek ER verim sergilediği vurgulanmıştır. Ayrıca süspansiyonların ER verimi üzerine tanecik şekli ve büyüklüğünün de etkili olduğu, granüllü yapıdaki $Al(OH)_3$ ve küresel yapıdaki TiO_2 parçacıklarının Newtonian akış sergilediği, asimetrik tanecikli $Mg(OH)_2$ ’in ise pseudoplastik davranış sergilediği vurgulanmıştır.

2.8.7. ER akışkanların potansiyel uygulama alanları

ER akışkanların ilk gelişimi oldukça yavaştı. Çünkü bu akışkanların içerisinde su bulunuyordu ve yüksek sıcaklıkta fonksiyon vermiyordu. ER akışkanın gelişimi için fizik, kimya, mühendislik ve matematik alanlarında ortak bir gelişmeye ihtiyaç vardı

ve o zaman için bu sağlanamadı. ER akışkan Winslow tarafından icat edildiği zaman çok ilginç olmasına rağmen, çok az ticari üretimleri ve aletleri oluştu. Bunun nedenleri;

- Kayma geriliminin yeterince yüksek olmaması
- Yeterli çalışma sıcaklığı aralığının olmayışı
- ER süspansiyonların koloidal kararlılığının düşük olması ve tortu bırakması
- ER etkinin kontrolü için teknoloji eksikliğinin bulunması

Bunların birçoğunun çözümü ise son zamanlarda bulundu. Şimdiye kadar ER akışkanların birçok patentleri alınmıştır. Şok absorplayiciler, debriyaj ve fren sistemleri [59], titreşim sönümleyiciler [60,61], hidrolik valfler [62], aktivatör [63], binaların temelinde [64], robotlar ve yapay organlar [65] gibi kullanım alanları önerilmiştir. Bunlara ilave olarak, fotonik kristal algılayıcı, lamba anahtarı, mekanik cilalayıcı, monitörler, mürekkepli yazıcılar, mekanik algılayıcılar ya da sismograflar gibi ER akışkanların kullanılacağı birçok alan gelecekte geliştirilecektir [55].

ER akışkanlar potansiyel uygulama alanları çok geniş olan akıllı materyallerdir. Heterojen ER akışkanlar üzerine yapılan çalışmalar literatürde önemli bir yere sahiptir. Fakat heterojen ER akışkanlarda taneciklerin artık bırakması uygulama alanları için sınırlayıcı bir faktördür. Son zamanlarda geliştirilen homojen ER akışkanlar geniş çalışma sıcaklık aralığının heterojen ER akışkanlardan daha üstün olduğu gözlenmiştir.

Gelecekteki çalışmalar yüksek performanslı ER akışkanların güçlü bir ER etki vermesi ve çökelme problemlerinin giderilmesi üzerine olacaktır. ER etkinin mekanizması için fiziksel modeller önerilecek ve ER aygıtlar için düzenlenecektir. ER akışkan hazırlanmasındaki güçlükler kesin olarak giderilerek, ER aletler hızla ticarileştirilecektir. ER sensörler, ER sönümleyici sistemler, ER mürekkepli yazıcı ve ER cilalayıcılar gibi yarı iletken endüstriyel kısımlar öncülük edeceklerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

<u>Kullanılan Kimyasallar</u>	<u>Temin Edilen Firma</u>
İnden (%90 saflıkta, $d=0,99$ g/mL)	Acros organics
Demir (III) klorür (Susuz, %97 saflıkta)	Aldrich
Kloroform ($d = 1,49$ g/mL, %99,9 saflıkta)	Merck
Etanol ($d = 0,789$ g/mL, %99,8 saflıkta)	Merck
Metanol ($d = 0,791$ g/mL, %99,8 saflıkta)	DOP
Dimetil sülfoksit ($d=1,1$ g/mL, %99 saflıkta)	DOP
Aseton ($d = 0,790$ g/mL, %99 saflıkta)	Merck
Tetrahidrofuran ($d = 0,889$ g/mL, %99 saflıkta)	Merck
Dimetilformamit ($d = 0,949$ g/mL, %99 saflıkta)	Lab. Scan A. Sci.
Dietil eter ($d = 0,714$ g/mL, %99 saflıkta)	Fluka
Benzen ($d = 0,889$ g/mL, %99 saflıkta)	Merck
Diklormetan ($d = 1,325$ g/mL, %99,8 saflıkta)	Riedel–de Hean
1,4 dioksan ($d = 1,032$ g/mL, %99 saflıkta)	Merck
Toluen ($d = 1,032$ g/mL, %99 saflıkta)	Merck
Asetonitril (%99,9 saflıkta)	DOP
Etil asetat (%99,5 saflıkta)	DOP
Karbon tetraklorür	Kimetsan
Silikon yağı ($\rho = 0,97$, $\eta = 2000$ mPas, $d = 0,965$ g/ml, $\epsilon = 2,61$, $T = 25^\circ\text{C}$)	Aldrich
Kalsiyum karbonat (CaCO_3) ($5\mu\text{m}$)	Omya Madencilik AŞ. İstanbul 3EX-KA

3.2. Homopolimer Sentezi

İnden monomeri 15 mmHg basınç ve 25°C sıcaklıkta vakumda distillendi. Sentez için kullanılıncaya kadar derin dondurucuda saklandı.

Poliinden (PIn) homopolimerinin kimyasal yöntemle sentezinde, polimer zincirlerinin yeterli miktarda yükseltgen tuzu ile katkılanması gerekir. Oluşan elektroaktif merkezler ile elektronik yükün hareketinin sağlanması ve polimerin yeterli miktarda iletkenlik gösterebilmesi için yükseltgen tuz, monomer derişiminin iki katı olarak alındı. 0,017 mol (2,76g) FeCl₃ tuzu (yükseltgeyici madde) ve 40 mL kloroform üç boyunlu balon içerisine konularak azot atmosferinde karıştırıldı. Sıcaklık 15-20°C aralığına getirildikten sonra 0,00852 mol (0,99g, 1 mL) distillenmiş inden damlatma hunisi ile yavaş yavaş tepkime balonun içerisine ilave edildi. Ardından sistem; geri soğutucu altında, 1 saat boyunca azot gazı atmosferinde karıştırılmaya bırakıldı. Birinci saat sonunda azot gazı kesildi ve 1 saat daha karıştırılarak polimerleşme tepkimesi sürdürüldü. Bu işlemler sonucunda elde edilen polimer süzüldü ve ortamdaki safsızlıkları (tepkimeye girmemiş monomer, dimerler, oligomerler ve FeCl₃ tuzu) uzaklaştırmak için saf su ve eter ile akıntının rengi berraklaşincaya kadar yıkandı. Yıkanan polimer, 24 saat 70°C'da vakum etüvünde kurutuldu. Kütlege %70 verimle 0,69g PIn homopolimeri sentezlendi.

3.3. Poliinden/Kalsiyum Karbonat Kompozitlerinin Sentezi

PIn/CaCO₃ kompozitlerinin yapısında PIn yüzdesi değıştikçe, kompozitin kimyasal, fiziksel ve ER özelliklerinin nasıl etkilendiğini gözlemlemek amacıyla çeşitli yüzdelerde PIn içeren kompozitler sentezlendi. Başlangıçta bu yüzdeler %10, 25, 50, 70 ve 85 olarak hedeflenmiş, ancak aşağıda sonuçları verilen yüzdeler sentezlenebilmiştir. Kompozitlerin verim hesapları Eş. 3.1 kullanılarak yapılmıştır.

$$\%Verim = \frac{m_{kompozit} - m_{CaCO_3}}{m_{inden}} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; m_{kompozit} = oluşan kompozitin kütlesi, m_{CaCO_3} = ortama konulan kalsiyum karbonatın kütlesi, m_{inden} = ortama konulan indenin kütlesini göstermektedir.

%7 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin sentezi

0,03mol (3g) kalsiyum karbonat, 0,0246 mol (4.0 g) FeCl₃ tuzu (yükseltgeyici reaktif) ve 65 mL kloroform, üç boyunlu balona konuldu. 15-20°C aralığına, azot atmosferinde, geri soğutucu altında 20 dakika süreyle karıştırıldı. Daha sonra 0,0123 mol (1,45 mL, 1,4355g) distillenmiş inden damlatma hunisi ile yavaş yavaş ilave edildi. Polimerleşme tepkimesi homopolimer sentezindeki olduğu gibi sürdürüldü ve aynı şekilde saflaştırıldı. Daha sonra elde edilen kompozit 24 saat 70°C’da vakum etüvünde kurutuldu. % 81 verimle 3,24g kompozit sentezlendi. Benzer şekilde değişik yüzdelerde PIn içeren 4 adet kompozit daha sentezlenmiş ve bunlar için monomer, tuz, kil oranları ve yüzde verim değerleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. PIn ve PIn/CaCO₃ kompozitleri sentezinde kullanılan monomer, tuz, kil, kloroform oranları ve yüzde verim değerleri

Numune	n_{CaCO_3} (mol)	n_{FeCl_3} (mol)	n_{inden} (mol)	V_{CHCl_3}	Verim (%m/m)
PIn	—	0,017	0,0085	40	70
K1 (%7 PIn/ %93 CaCO ₃)	0,03	0,0246	0,0123	65	81
K2 (%22 PIn/ %78 CaCO ₃)	0,024	0,0392	0,0196	90	77,5
K3 (%44 PIn/ %56 CaCO ₃)	0,018	0,0545	0,0273	130	82,5
K4 (%68 PIn/ %32 CaCO ₃)	0,012	0,0682	0,0341	160	90
K5 (%85 PIn/ %15 CaCO ₃)	0,006	0,0835	0,0417	190	97,5

3.4. Kullanılan Alet, Cihaz ve Teknikler ile Polimer ve Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.4.1. Vakum distilasyonu düzeneği

İnden monomeri 15 mmHg basınç ve 25°C sıcaklıkta vakumda distillendi ve kullanılıncaya kadar derin dondurucuda muhafaza edildi.

3.4.2. Vakum etüvü

Sentezlenen polimerler 100 mbar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus D-6540 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

3.4.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Polimer örneklerinin FTIR'ları saf ve kuru KBr içinde disk hazırlanarak, Mattson–1.000 Model spektrometre kullanılarak alındı.

3.4.4. Öğütme işlemi

Vakum etüvünde kurutulmuş olan PIn homopolimeri ve %7, %22, %44, %68 olmak üzere dört farklı yüzdede PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitleri 20 saat, %85 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompoziti ise dörde bölünerek 8, 12, 16 ve 20 saat süreyle öğütüldü. Öğütülerek tanecik boyutlarını küçültme işlemi, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü laboratuvarlarında üç boyutlu (X, Y, Z eksenlerinde dönebilen) bir değirmen kullanılarak yapıldı.

3.4.5. Tanecik boyutu ölçümleri

Toz haline getirilmiş homopolimer ve kompozitlerin tanecik büyüklüğü, Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü'nde Malvern Mastersizer E version 1.2 b, 18 mm çapında He-Ne lazer kaynağına sahip Dinamik Işık Saçılımı Spektrometresi

ile tayin edildi. Bu teknikte monokromatik (Lazer) ışık kaynağı numunenin bulunduğu hücre içerisine gönderilir ve saçılan ışığın şiddetinden tanecik boyutu hesaplanır.

3.4.6. İletkenlik ve dielektrik sabitleri tayini

Örneklerin iletkenlikleri Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde, HP 4192 A LF Impedance Analyzer cihazında Ohm yasasına uygun olarak potansiyel taraması yapılarak ölçüldü. Ölçümlerde 1,294 cm çapında ve kalınlıkları binomoleküler mikroskop ile belirlenen boyutlarda pelletler kullanıldı. 20°C sıcaklıkta ara yüzey katkısını azaltmak için 1 MHz'de çalışıldı. Yapılan ölçümlerden elde edilen verilerden yararlanılarak hazırlanan homopolimer ve kompozitlerin dielektrik sabitleri Eş. 3.2 kullanılarak hesaplandı:

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

Bu eşitlikte;

C: kapasitans

ϵ_o : boşluğun dielektrik sabiti

ϵ : örneğin dielektrik sabiti

d: numune kalınlığı

A: numune yüzey alanını ifade etmektedir.

3.4.7. Gouy terazisi

Örneklerin gram başına magnetik suseptibilite (X_g) ölçümleri Sherwood Scientific, MKI Model Gouy terazisi ile 21°C sıcaklıkta yapıldı. Gram başına magnetik suseptibilite değerleri Eş.3.3 ile hesaplandı.

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

X_g = Gram başına manyetik suseptibilite

C_{std} = Kalibrasyon sabiti

R_o = Boş tüpün hassaslık değeri

R = Numune ve tüpün hassaslık değeri

m = Numunenin kütlesi

l = Numunenin yüksekliği

3.4.8. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

Perkin Elmer marka ICP-OES 5300 DV cihazı ile poliinden homopolimerinde demir analizi yapıldı. PIn numunesini analize hazır hale getirebilmek için öncelikle Berghoff speedvawe mws-3⁺ marka temassız sıcaklık ve basınç kontrollü numune parçalama sisteminde çözme işlemi yapıldı. Bu işlem sırasında 75 mg lık iki ayrı poliinden numunesi tartıldı. Her bir numunenin üzerine 1,5 ml %65'lik HNO₃ ve 1,5 ml %95-97'lik H₂SO₄ ilave edildi. Bu ilavelerden sonra 20 dakika beklendi ve çözme işlemi gerçekleştirildi. Çözünen numunelerin hacmi saf su ile 10 ml ye tamamlanarak demir analizi yapıldı.

3.4.9. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Örneklerin ısısal bozunmaları, ısısal geçişleri ve kütle kayıp analizleri; N₂(g) atmosferinde, 10 °Cdk⁻¹ ısıtma hızında, 30–800 °C sıcaklık aralığında, Seteram 8 ET 8 Y8 Evalution 1760 model termal analiz cihazı ile incelendi.

3.4.10. Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC)

Örneklerin ısı kapasitelerini, erime ısılarını ve reaksiyon entalpilerini belirlemek amacıyla, Seteram 8 ET 8 Y8 Evalution 1760 model Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanıldı.

3.4.11. Taramalı elektron mikposkobu (SEM)

Altın kaplanmış örneklerin yüzey yapılarının fotoğrafları değişik büyütmelemlerde, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde, JEOL JSM 6060LV Model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

3.4.12. Çözünürlük testi

Homopolimer ve kompozitlerin çözünürlük testleri, oda sıcaklığında ve çözücünün kaynama sıcaklığında farklı çözücüler kullanılarak yapıldı. Örneklerden 0,005g alınıp, 2 mL çözücü içerisinde karıştırıldı. Örneklerin kullanılan çözücüler içerisinde oda sıcaklığında ve çözücünün kaynama sıcaklığında çözünmediği görüldü. Bu çalışmada kullanılan çözücüler; kloroform, etanol, etilasetat, aseton, metanol, asetonitril, su, CCl₄, THF, DMF, DMSO, 1,4-dioksan, benzen ve HCl dir.

3.4.13. Süspansiyon hazırlanması

Öğütülerek belirli tanecik büyüklüğüne getirilen homopolimerin ve kompozitlerin, silikon yağı (SO) içerisinde çeşitli derişimlerde (c = %10, %15, %20, %25, %30 m/m) süspansiyonları hazırlandı ve aşağıda tarif edildiği şekilde çökelme kararlılıklarına bakıldı. Ardından elektoreolojik çalışmalara geçildi.

3.4.14. Çökelme kararlılığı

Poliinden ve kompozitlerin koloidal kararlılıklarının tayini amacıyla SO içerisinde hazırlanan süspansiyonlar, 25°C'daki sabit sıcaklık su banyosunda 20 gün süreyle bekletildi. PIn'in koloidal kararlılığına derişimin etkisini araştırmak amacıyla çeşitli derişimlerde hazırlanan süspansiyonlarda (c = %10, %15, %20 ve %25) çalışıldı. Kompozitlerin koloidal kararlılığına bileşimin etkisini araştırmak amacıyla ise sabit derişimde (c = %25) hazırlanan kompozit/SO süspansiyonlarında bileşim (%7, %22, %44 ve %68 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitleriyle) taraması yapıldı. İlk

Çökelmenin görüldüğü gün süspansiyonon kolloidal kararsızlık süresi olarak tespit edildi.

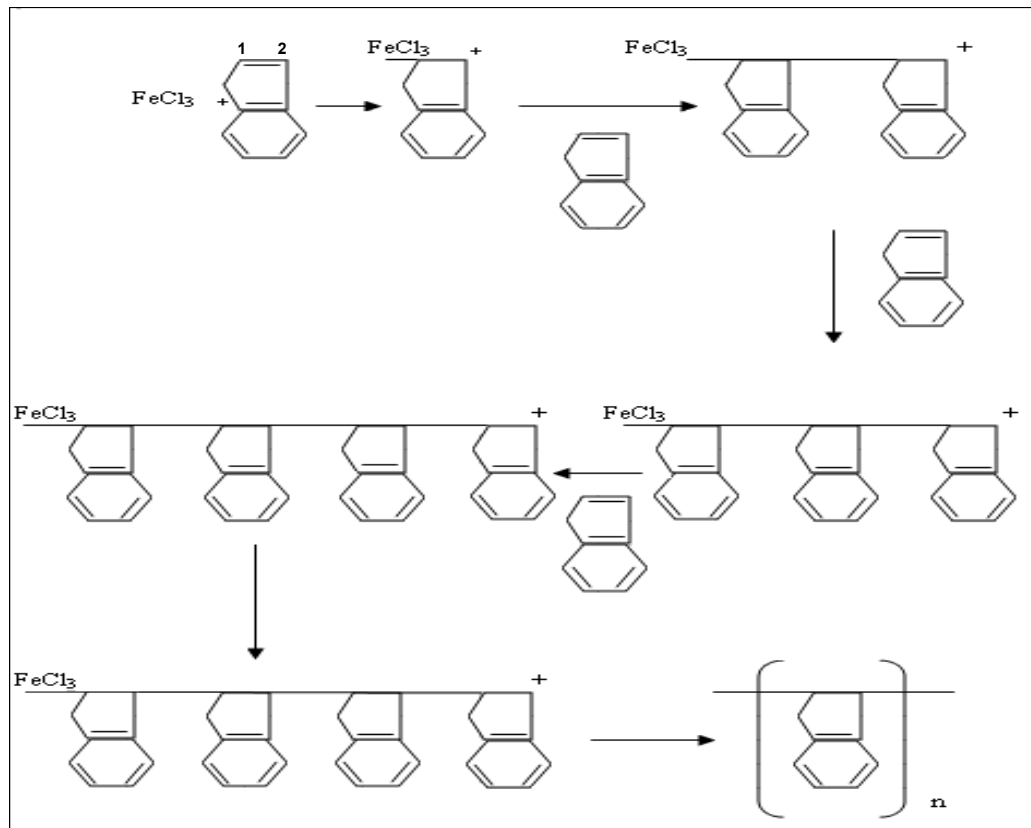
3.4.15. Elektroreometre ile yapılan ölçümler

Poliinden ve PIn/CaCO₃ kompozitlerinin elektroreometrede aktivite gösterdikleri tespit edildikten sonra, ER aktiviteleri üzerine kayma hızı, derişim, sıcaklık, tanecik boyutu, elektrik alan kuvveti ve frekansın etkileri araştırıldı. Bu amaçla Thermo-Haake RS600 model, 0,001–1,500 s⁻¹ aralığında kayma hızı uygulayabilen, 35 mm çapında paralel plakaları olan tork elektroreometresi kullanıldı.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. PIn'in Polimerleşme Mekanizması

PIn'in NMR spektrumundan elde edilen sonuçlardan yararlanarak merlerin 1–2 bağlanması sonucu polimer zincirlerini oluşturduğu araştırmacılar tarafından belirlenmiştir [66, 35]. Araştırmacılar PIn'in polimerleşme mekanizması ile ilgili yaptıkları çalışmalarda PIn'de katyonik polimerizasyonun gerçekleştiğini, benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığını belirtmişlerdir. Ayrıca beş üyeli halkanın niteliğinden dolayı büyüme basamağının başlama basamağından daha hızlı olabileceğini belirtmişlerdir. Yapılan değerlendirmeler ışığında, bu çalışmada elde edilen PIn'in katyonik polimerleşme mekanizmasına uygun olarak gerçekleştiği önerilmektedir. Buna göre polimerleşme mekanizması Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. PIn'in polimerleşme mekanizması

4.2. FTIR Analizi

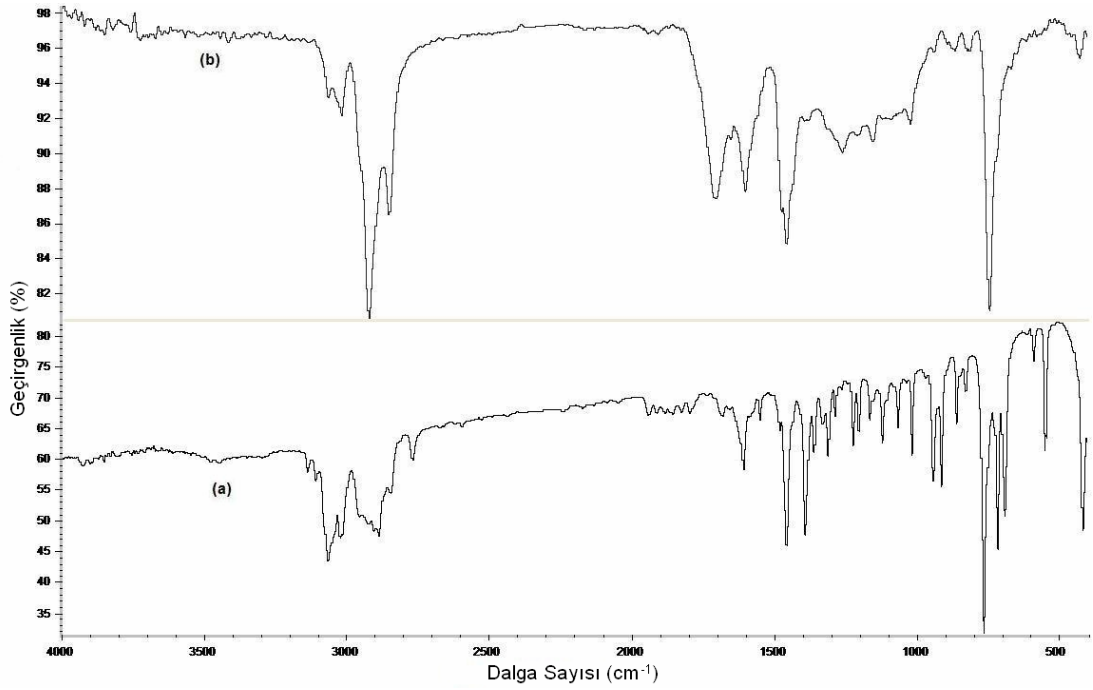
4.2.1. Poliinden'in FTIR analiz sonuçları

FeCl_3 ile sentezlenen poliinden ve monomerin FTIR spektrumu Şekil 4.2.(a,b)'de görülmektedir. İndenin FTIR spektrumunda gözlenen titreşim bandları incelenecek olursa; $3050\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C–H gerilme bandı, $2000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C–H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları, $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{C}=\text{C}$ gerilme bandı görülmektedir.

PIn için elde edilen değerlerden polimerleşmenin gerçekleştiği görülmekte ve oluşan PIn'ın yapısı açıklanabilmektedir. PIn yapısına bakıldığında monomerdeki titreşim bandlarının polimerin yapısında yayvanlaştığı görüldü. İlk olarak $3050\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C–H gerilme bandı görülmektedir. 1450 cm^{-1} 'deki bandın PIn yapısındaki 1 ve 2 nolu C atomları arasındaki $\text{C}_1\text{--C}_2$ gerilmesine karşılık geldiği gözlenmektedir. C_1 ve C_2 atomlarının hidrojen ile bağ yaptığı, indenin FTIR spektrumunda 750 cm^{-1} civarında gözlenen banddan anlaşılmaktadır.

Elektrokimyasal polimerleşme ile PIn sentezlenen bir çalışmada [67], poliinden için elde edilen FTIR spektrumunda benzer şekilde bandlar gözlenmiştir. 1612 cm^{-1} 'deki band benzen halkasına karşılık gelmekte ve monomerlerin bağlanması sırasında benzen halkasında herhangi bir bağlanma olmadığını göstermektedir. 752 cm^{-1} deki band zincir sonundaki C–H gerilmesine karşılık gelmektedir.

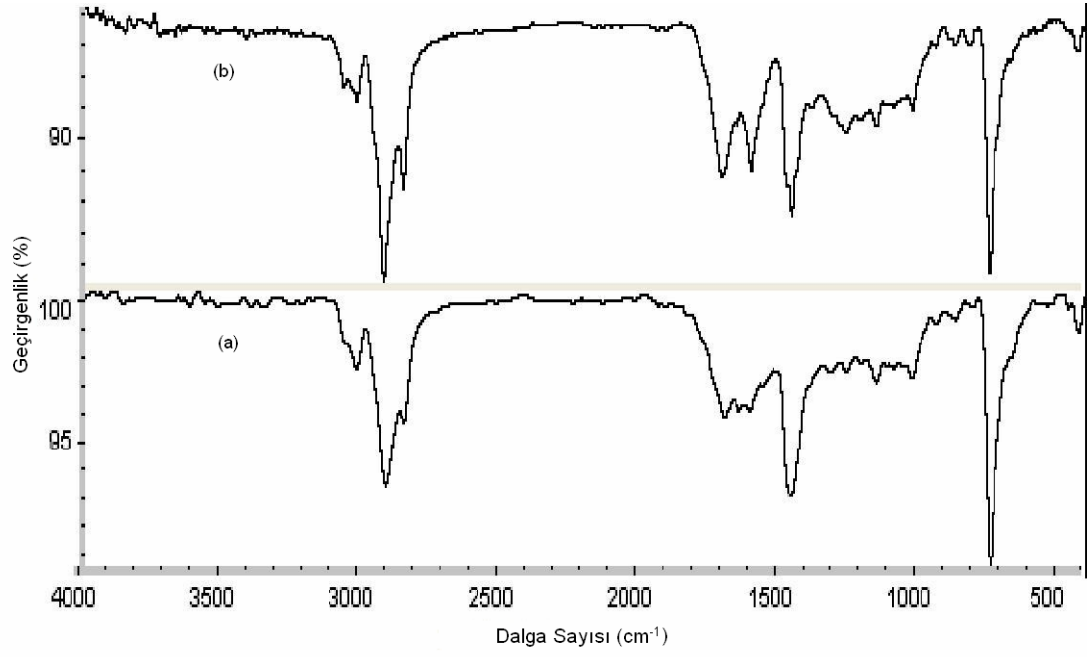
Sonuç olarak, benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığı ve C_1 ve C_2 gerilmesinden dolayı polimerleşmenin 1,2 mekanizması üzerinden yürüdüğü sonucuna ulaşıldı [66, 68].



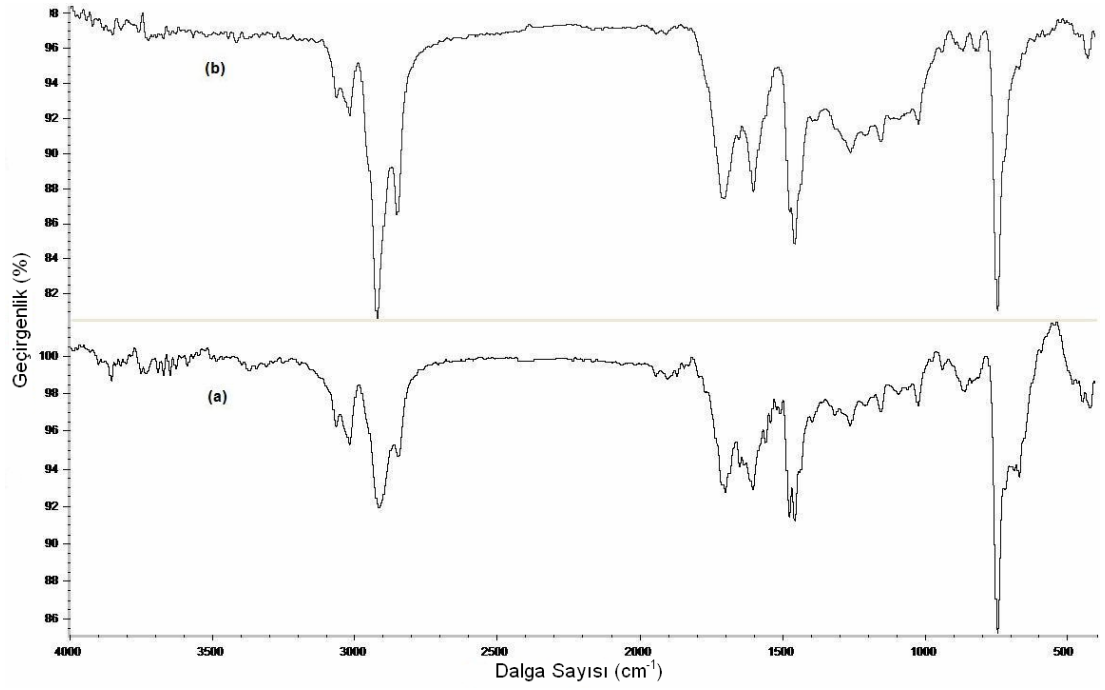
Şekil 4.2. (a) İndenin FTIR spektrumu, (b) PIn'in FTIR spektrumu

4.2.2. PIn/CaCO₃ kompozitlerinin FTIR analiz sonuçları

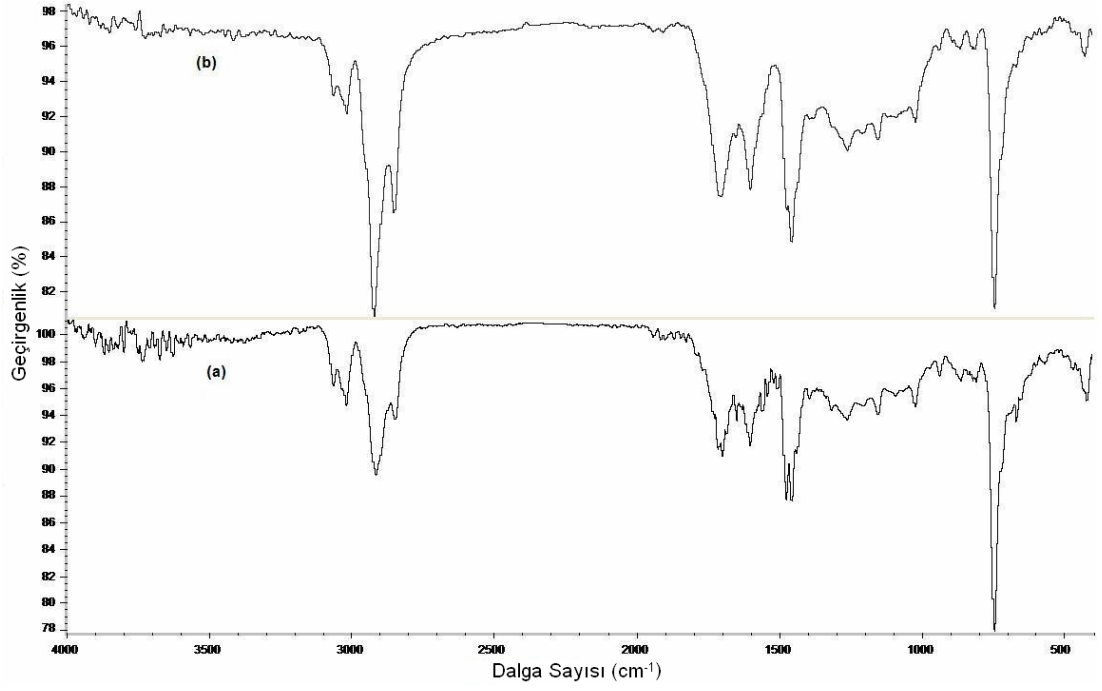
PIn homopolimeri ve çeşitli derişimlerdeki PIn/CaCO₃ kompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.3–4.7'de karşılaştırmalı olarak gösterildi. PIn/CaCO₃ kompozitinde, PIn yapısındaki karakteristlik piklerin olduğu görüldü ve kalsiyum karbonat içeriğinden dolayı, bu piklerin dalga sayısının kaydığına karar verildi.



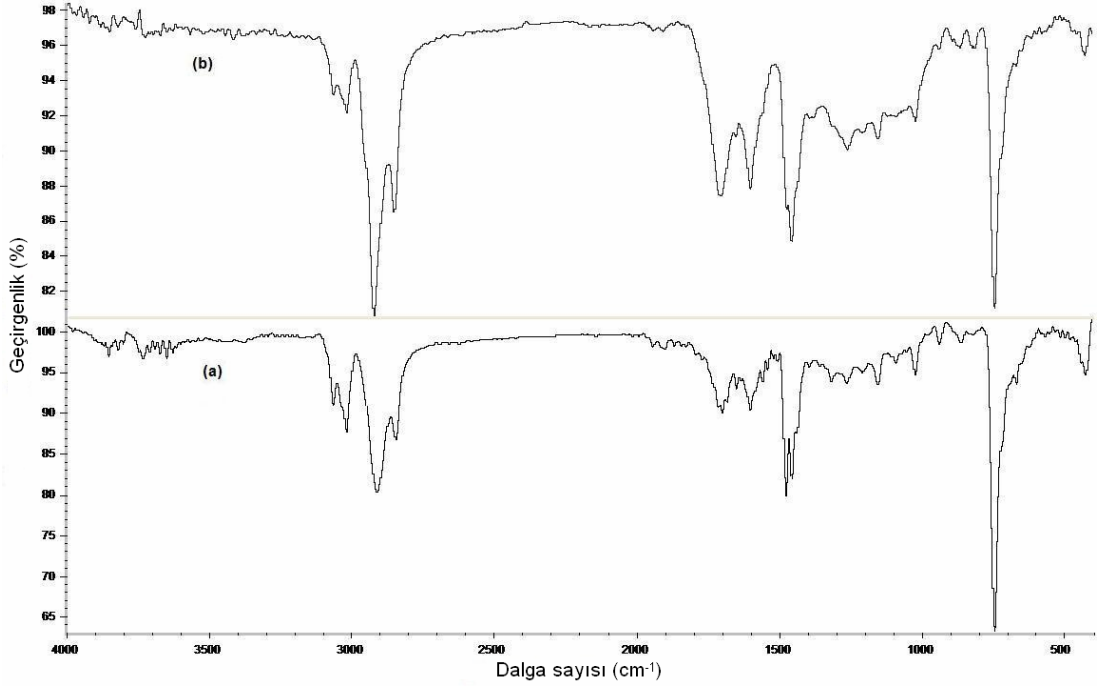
Şekil 4.3. (a) %7 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin FTIR spektrumu, (b) PIn' in FTIR spektrumu



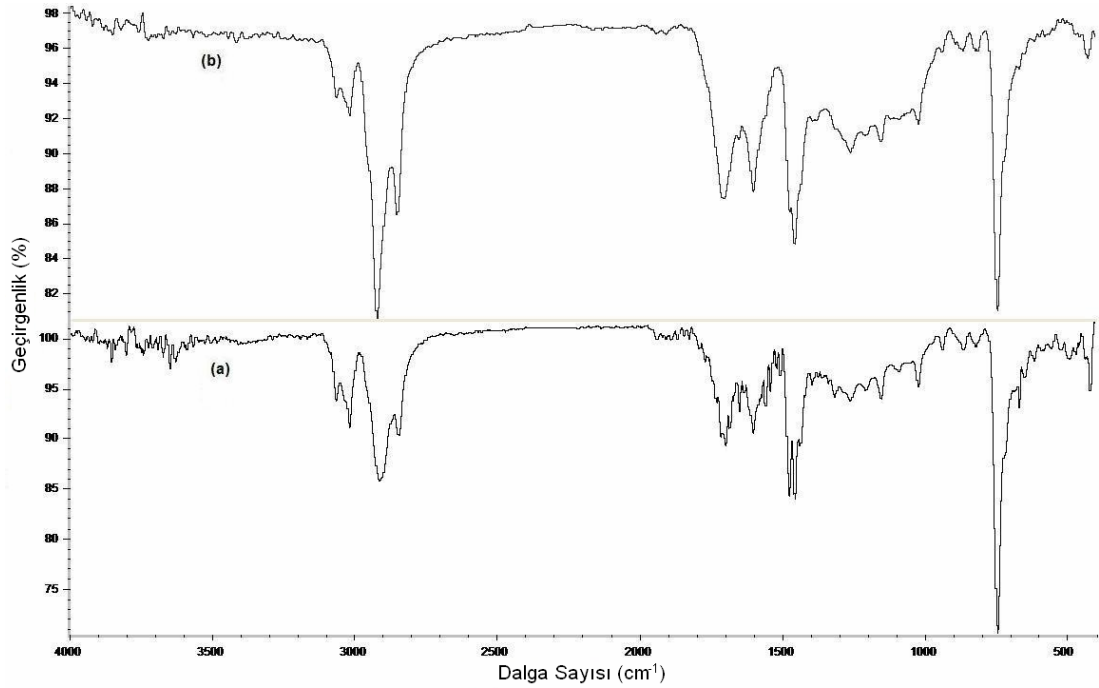
Şekil 4.4. (a) %22 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin FTIR spektrumu, (b) PIn' in FTIR spektrumu



Şekil 4.5. (a) %44 PIn içeren PIn/ CaCO_3 kompozitinin FTIR spektrumu, (b) PIn' in FTIR spektrumu



Şekil 4.6. (a) %68 PIn içeren PIn/ CaCO_3 kompozitinin FTIR spektrumu, (b) PIn' in FTIR spektrumu



Şekil 4.7. (a) %85 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin FTIR spektrumu, (b) PIn' in FTIR spektrumu

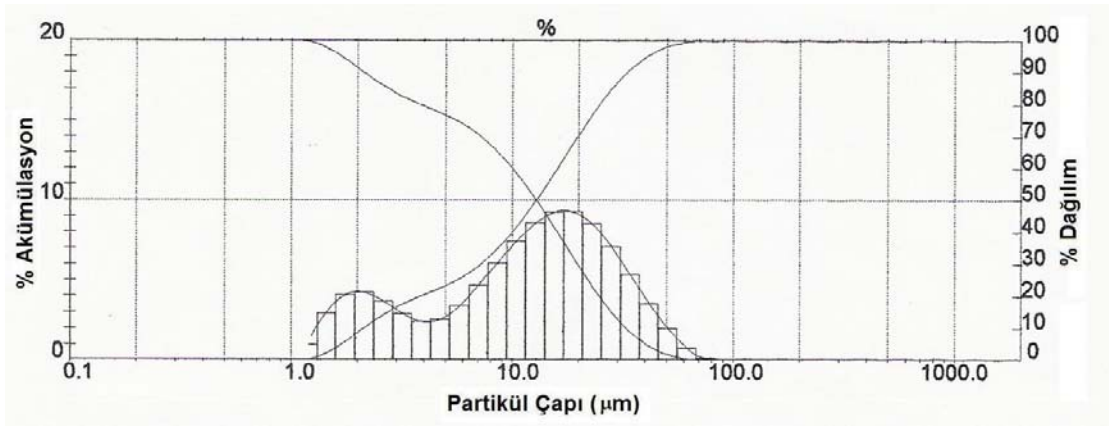
4.3. Tanecik Boyutu Ölçümleri

Elektroreolojik çalışmalarda tanecik büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. Elektroreolojik etkinin tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı, bu etkileşimler sonucunda taneciklerin zincir yapısı oluşturduğu bilinmektedir. Bu yapının yerçekimine karşı dayanıklı olabilmesi için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilmektedir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda ER aktivite gösteren maddelerin tanecik büyüklüklerinin mikron boyutta olması gerektiğini belirtmişlerdir. Tau ve arkadaşları [69] ile Kojima ve arkadaşları [70] 15 µm–50 µm büyüklüğündeki taneciklerin ER özelliklerini incelemişler ve yüksek ER aktivite elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca literatürde ER aktivite gösteren parçacıkların 0,1 µm ile 100 µm arasında olması gerektiği de rapor edilmiştir [56].

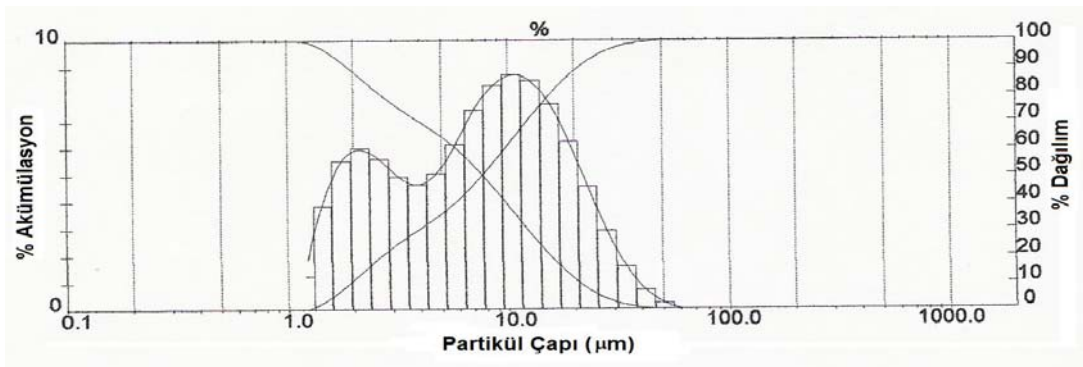
Kompozitlerin tanecik boyutunun küçültülmesi ve bir seri tanecik boyutu elde edebilmek amacıyla üç boyutlu bir değirmende PIn, K1, K2, K3 ve K4 numuneleri 20 saat süreyle, K5 numunesi ise 4 parçaya bölünerek 8, 12, 16 ve 20 saat süreyle öğütmeye tabi tutuldu. Öğütülen polimerlerin tanecik büyüklükleri, dinamik ışık

saçılımı spektrometresi ile ölçülerek, elde edilen veriler bilgisayara aktarıldı ve Fraunhofer saçılma teorisine göre değerlendirildi [71]. Elde edilen tanecik boyutu dağılım eğrileri, Şekil 4.8-4.16'da verilmektedir.

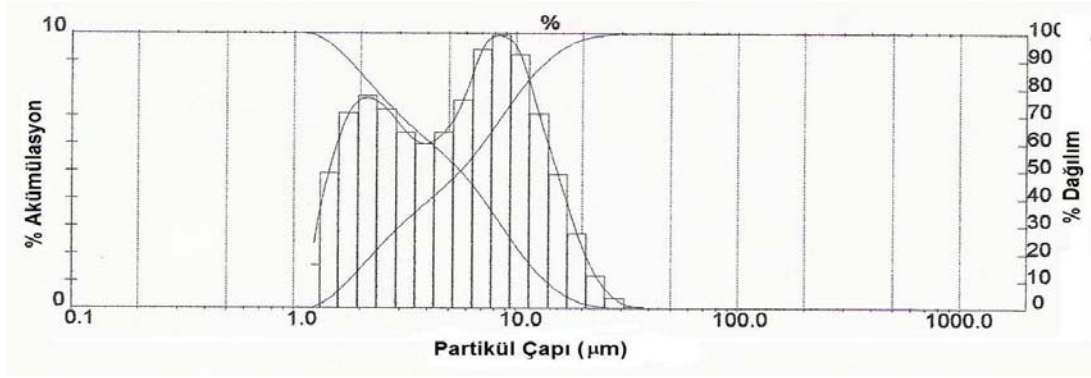
Sonuçlar irdelendiğinde, kompozit bileşimi ile tanecik boyutu arasında bir bağlantının bulunmadığı, öğütme süresi arttıkça K5 kompozitinde ortalama tanecik boyutunun $d_{0,5} = 10,25 \mu\text{m}$ den $d_{0,5} = 7,42 \mu\text{m}$ ye azaldığı, 20 saatin üzerindeki öğütmelerde ise, topaklanmaların olduğu ve tanecik boyutunun büyüdüğü gözlemlendi. Polimerlerin bütün karakterizasyon işlemleri ile elektoreolojik ölçümleri bu tanecik boyutlarında gerçekleştirildi.



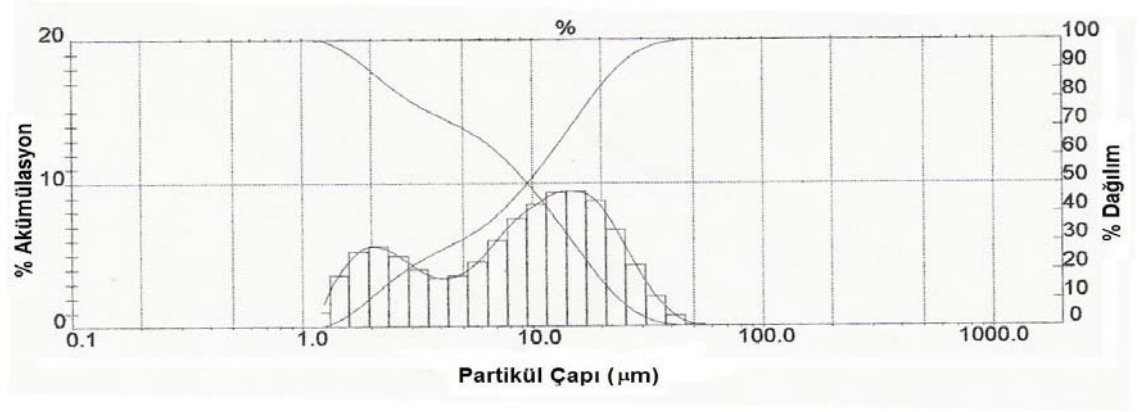
Şekil 4.8. PIn'in tanecik büyüklüğü dağılımı diagramı ($d_{(0,5)} = 12,86 \mu\text{m}$)



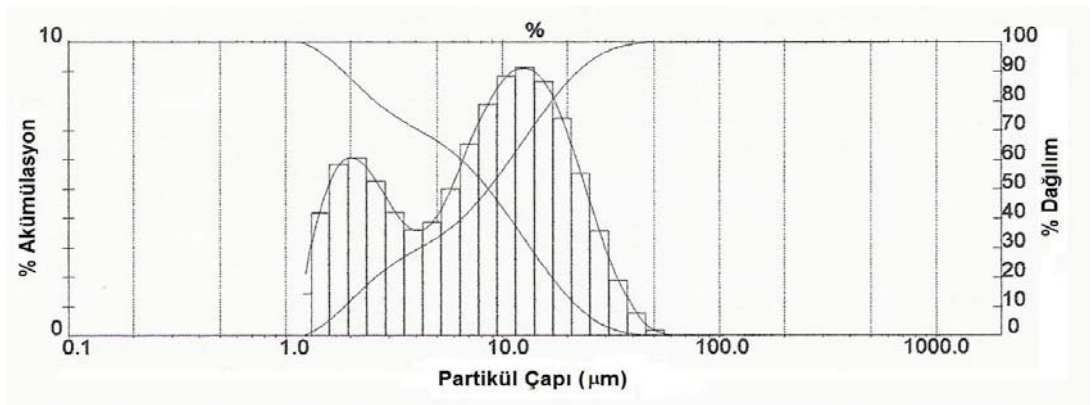
Şekil 4.9. %7 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin (K1) tanecik büyüklüğü dağılımı diagramı ($d_{(0,5)} = 7,69 \mu\text{m}$)



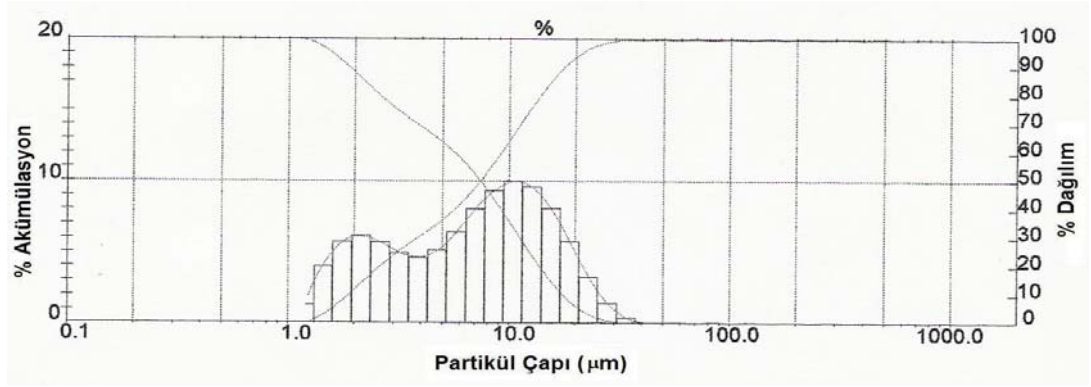
Şekil 4.10. %22 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin (K2) tanecik büyüklüğü dağılımı diagramı ($d_{(0,5)} = 5,63 \mu\text{m}$)



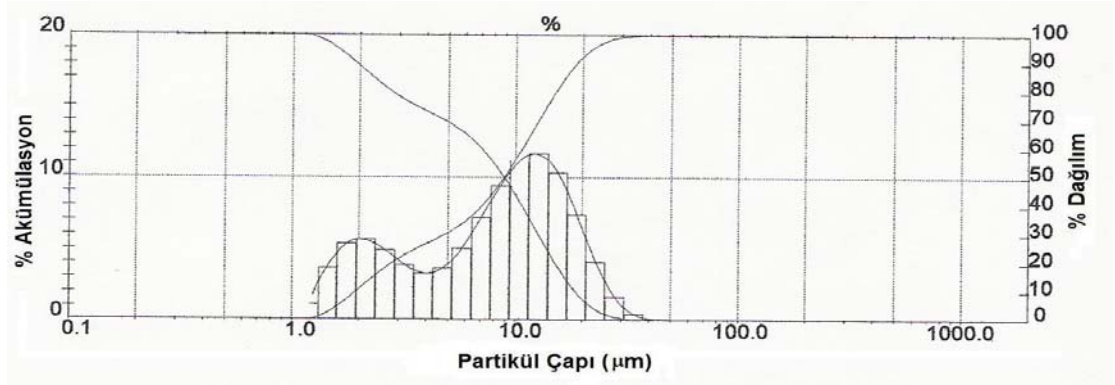
Şekil 4.11. %44 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin (K3) tanecik büyüklüğü dağılımı diagramı ($d_{(0,5)} = 9,54 \mu\text{m}$)



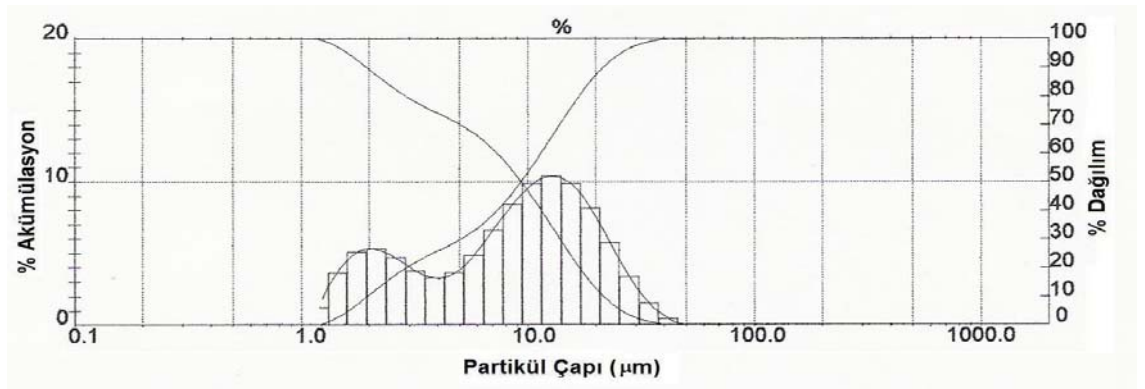
Şekil 4.12. %68 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin (K4) tanecik büyüklüğü dağılımı diagramı ($d_{(0,5)} = 8,62 \mu\text{m}$)



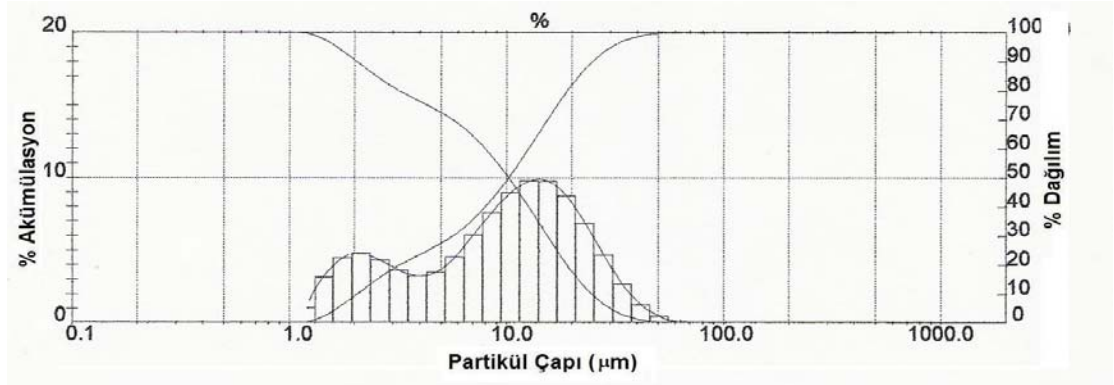
Şekil 4.13. %85 PIn içeren PIn/CaCO₃ (20 saat öğütme süreli) kompozitinin (K5) tanecik büyüklüğü dağılımı diagramı ($d_{(0,5)} = 7,42 \mu\text{m}$)



Şekil 4.14. %85 PIn içeren PIn/CaCO₃ (16 saat öğütme süreli) kompozitinin (K5) tanecik büyüklüğü dağılımı diagramı ($d_{(0,5)} = 8,91 \mu\text{m}$)



Şekil 4.15. %85 PIn içeren PIn/CaCO₃ (12 saat öğütme süreli) kompozitinin (K5) tanecik büyüklüğü dağılımı diagramı ($d_{(0,5)} = 9,36 \mu\text{m}$)



Şekil 4.16. %85 PIn içeren PIn/CaCO₃ (8 saat öğütme süreli) kompozitinin (K5) tanecik büyüklüğü dağılımı diagramı ($d_{(0,5)} = 10,25 \mu\text{m}$)

4.4. PIn Homopolimeri ve PIn/CaCO₃ Kompozitlerinin Verim ve Dielektrik Özellikleri Sonuçları

4.4.1. PIn'in verim ve dielektrik özellikleri sonuçları

FeCl₃ tuzu ile sentezlenen PIn'nin yüzde verim, tanecik büyüklüğü, yoğunluk, etkin magnetik moment, iletkenlik ve dielektrik sabiti sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. PIn'in yüzde verim, tanecik büyüklüğü, yoğunluk ve dielektrik sabiti sonuçları

Polimer	Verim (%,m/m)	Tanecik Büyüklüğü (μm)	Yoğunluk (g/cm^3)	Gram Başına Manyetik Suseptibilite X_g ($\times 10^6$)	İletkenlik S/cm ($\times 10^8$)	Dielektrik sabiti
PIn	70	12,86	1,01	+ 0,63	0,72	676

Çizelge 4.1. incelendiğinde, kimyasal yöntemle, susuz ortamda, %70 verimle sentezlenen PIn'in $0,72 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. Kimyasal yöntemle PIn sentezinin yapıldığı başka çalışmalarda belirtildiğine göre FeCl₃ dopantından başka çeşitli başlatıcılarla örneğin; kumil metileter/titanyum tetraklorür (CUOMe/TiCl₄) başlatıcı sistemi ile -65°C sıcaklıkta 45 dk sürede metanol çözücüsü kullanılarak %95 verimle [68], tropilyum hegzakloroantimon ($\text{C}_7\text{H}_7^+ \text{SbCl}_5^-$) başlatıcı sistemi ile 22°C sıcaklıkta 15 dk sürede metilen diklorür

(CH₂Cl₂) çözücüsü kullanılarak %97 verimle [30], triklor asetik asit/kalay tetraklorür (CCl₃COOH/SnCl₄) başlatıcı sistemi ile 0–78°C sıcaklık aralığında metanol çözücüsü kullanarak [36], kümil metileter/titanyum tetraklorür (CUOMe/TiCl₄) başlatıcı sistemi ile -40°C ve -75°C sıcaklıklarda 6 dk sürede dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsü kullanılarak % 100 verimle [72], kümil klorür/titanyum tetraklorür (CumCl/TiCl₄) başlatıcı sistemi ile -40°C sıcaklıkta metilen diklorür (CH₂Cl₂) çözücüsü kullanarak 6 dk sürede % 100 verimle [35], PIn sentezleri gerçekleştirilmiştir.

ER etkide ER akışkanın iletkenliğinin yanı sıra, dielektrik sabiti de önemli bir etkidir. Bu nedenle ER etki de, polarizasyon oranı ve büyüklüğü nedeniyle dielektrik sabiti ve yalıtkanlık karakterine bağlı olmaktadır.

Bir dış elektrik alan kuvveti altında ER etkinin artmasında polarizasyonun önemli rol oynadığı bilinir. Burada tanecik ve iletkenliği ER etkinin oluşmasına neden olur. Yapılan çalışmalar süspansiyon ortamı ile taneciklerin iletkenlik ve dielektrik özelliklerinin ER etki üzerine etkisinin incelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Literatürde ER taneciklerin 2–10.000 arasında dielektrik sabiti değerine sahip olmaları gerektiği belirtilmektedir [55]. Ancak yüksek dielektrik sabiti değerine sahip taneciklerde elektrik alan kuvveti altında yüksek dielektrik kaybı meydana gelmektedir. Bunun yanında yüksek iletkenliğe sahip taneciklerinde yüksek elektrik alan kuvvetinde elektriksel olarak bozunmaya uğradığı belirtilmektedir. Impedance Analyzer ile yapılan çalışmalardan elde edilen iletkenlik ve dielektrik sabiti değerlerinin ER tanecikleri için literatürde verilen aralığa uygun olduğu görülmektedir.

4.4.2. PIn/CaCO₃ kompozitlerinin verim ve dielektrik özelliklerinin sonuçları

%7–85 (m/m) aralığında PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitlerdeki PIn'in polimerleşme verimleri, tanecik büyüklüğü, yoğunluk, etkin magnetik moment, iletkenlik ve dielektrik sabiti sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge incelendiğinde, PIn/CaCO₃ kompozitlerinin verimi kompozit bileşimindeki CaCO₃ miktarı arttıkça azalmaktadır. İnden monomerinin polimerleşmesi interkalasyon yöntemiyle CaCO₃ boşluklarında gerçekleşmektedir. Bu durum sentez sırasında ortamda inden miktarı arttıkça CaCO₃ boşluklarında polimerleşmenin de arttığını göstermektedir. Bu şekilde kompozit verimi de artmaktadır. PIn/CaCO₃ iletken kompozitlerinin iletkenlikleri, kompozit içindeki PIn miktarı azaldıkça çok az miktarda azalmaktadır. En yüksek iletkenlik % 85 (m/m) PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinde, en düşük iletkenlik ise % 7 PIn (m/m) içeren PIn/CaCO₃ kompozitinde görülmektedir.

Çizelge 4.2. PIn/CaCO₃kompozitlerinin yüzde verim, tanecik büyüklüğü, yoğunluk ve dielektrik sabiti sonuçları

Kompozit	Verim (%,m/m)	Tanecik Büyüklüğü (μ m)	Yoğunluk (g/cm ³)	Gram Başına Manyetik Süseptibilite X_g ($\times 10^9$)	İletkenlik S/cm (Impedance Analyzer) ($\times 10^8$)	Dielektrik Sabiti (Impedance Analyzer)
K5	97,5	8,91	1,04	+ 1,58	1,83	683
		10,25	0,86		1,27	629
		9,36	1,01		1,38	654
		7,42	1,14		2,11	691
K4	90	8,62	1,06	+ 1,94	0,95	609
K3	82,5	9,54	1,17	+ 3,52	0,89	621
K2	77,5	5,63	1,26	+ 7,24	0,83	636
K1	81	7,69	1,57	+ 20,28	0,64	643

Çizelgede bütün polimerlerin magnetik suseptibilite balanslarının pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum yapıda paramagnetizmanın olduğuna işarettir. Buradan da polimerlerin iletme mekanizmalarının polaronik yapıda olduğu anlaşılmaktadır [73].

4.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emüsyon Spektrometresi (ICP-OES)

Analizi Sonuçları

2 ayrı poliinden numunesi hazırlanarak ICP-OES cihazı ile poliinden numunelerinde demir analizi yapıldı. Analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. PIn homopolimerinin ICP-OES analizi sonuçları

Poliinden Numunesi	Fe Miktarı (mg/g)
1	20,80
2	17,49

Çizelge 4.3 incelendiğinde; 1. poliinden numunesinin %2,08 ve 2. poliinden numunesinin %1,75 oranında Fe içerdiği görülmektedir.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre poliinden yapısında bulunan Fe’nin, polimer yapısında absorplanmış veya polimerle kompleks yapmış olabileceği ve iletkenliğinin de polaronların yanı sıra absorplanmış veya kompleks yapmış Fe’den kaynaklanabileceği önerilmektedir.

4.6. PIn ve PIn/CaCO₃ Kompozitlerin Termal Analiz Sonuçları

PIn’in termogravimetrik analizi

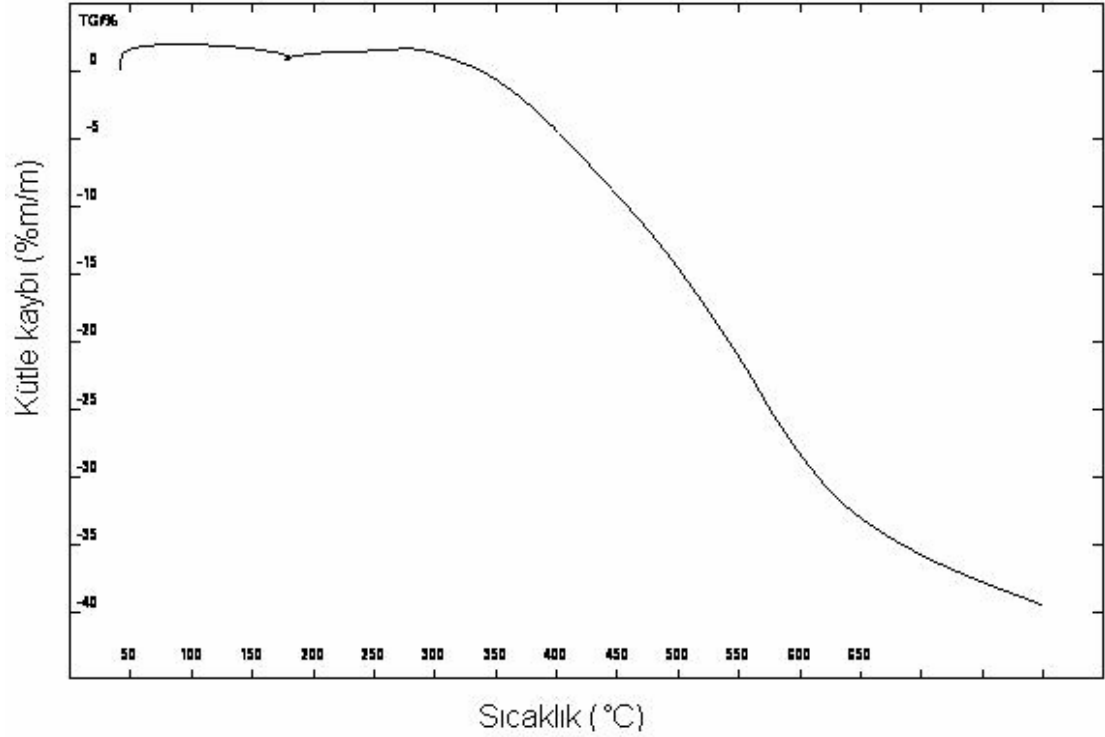
PIn’in TGA eğrisinden elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarı Çizelge 4.4’de verilmektedir. Bozunma sıcaklıkları incelendiğinde PIn’in tek basamakta bozunduğu görülmektedir. TGA işlemi sonunda PIn’in yarı ömür sıcaklığı 531°C olarak bulundu. PIn’in bozunduğu sıcaklık aralığı ise 335-630°C olduğu tespit edildi. Kalan madde miktarı %60 (m/m) olarak bulundu.

Çizelge 4.4. PIn'in termogravimetrik analiz sonuçları

Polimer	*T _b (°C)	*T _m (°C)	*T _s (°C)	*T _{d(1/2)} (°C)	800°C'de bozunmadan kalan madde miktarı (%, m/m)
PIn	335	490	630	531	60

*T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı, *T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı,

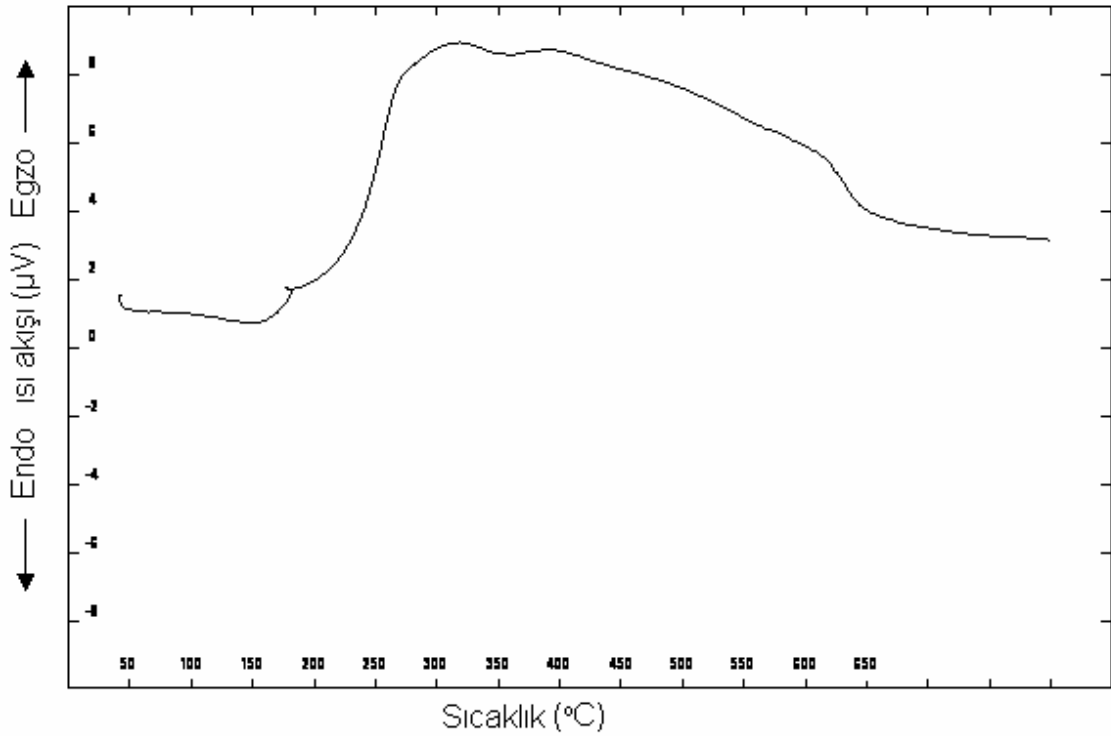
*T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, *T_{d(1/2)}: Yarı ömür sıcaklığı



Şekil 4.17. PIn'in TGA eğrisi

PIn'in diferansiyel taramalı kalorimetre ile analizi

PIn'in ısı geçişlerini belirlemek amacıyla DSC analizi yapıldı. PIn'in DSC eğrisinde 195°C'de endotermik geçiş gözlenmektedir. Bu termal geçiş, polimer içerisinde bulunabilecek monomer ve çözücü gibi küçük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasını göstermektedir. Hann ve Hillmyer yaptıkları [68] çalışmada PIn'in camsı geçiş sıcaklığının (T_g) en düşük 160°C en yüksek 220°C olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca Kennedy ve Tsunogae'nin yaptığı çalışmalarda [66,74], PIn'in camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 200°C olarak rapor edilmiştir. Bu verilerden yararlanarak PIn'in DSC eğrisindeki yaklaşık 195°C'de gözlenen endotermik geçişin T_g sıcaklığını gösterdiğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.18. PIn'in DSC eğrisi

PIn/CaCO₃ kompozitlerinin termogravimetrik analizi

PIn/CaCO₃ kompozitlerinin TGA eğrilerinden (Şekil 4.19- Şekil 4.23) elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve kalan madde miktarları Çizelge 4.5’de verilmektedir. Literatürlerde CaCO₃’ın başlangıç bozunma sıcaklığının 825°C olduğu belirtilmektedir [24]. CaCO₃’ın bozunma sıcaklığının PIn’den büyük olması; %7 ve %22 PIn içeren (CaCO₃ yüzdesinin fazla olduğu) kompozitlerde termal kararlılığı artırmış ve PIn’in aksine bozunmanın iki aşamada gerçekleşmesine sebep olmuştur. Bu iki kompozit yapısında ilk aşamada PIn bozunmaya başlamakta, bozunmanın son aşamalarında (ikinci aşamada) ise CaCO₃ bozunması gerçekleşmektedir. PIn ile kıyaslandığında bu iki bozunma aşamasının tamamlanması ilk iki kompozitte 718 ve 730 °C sıcaklıklara kadar yükselmiştir. CaCO₃ miktarının bağıl olarak daha az PIn miktarlarının ise daha fazla olduğu kompozitlerde (Şekil 4.21–4.23) PIn in tek başına olduğunda gösterdiğine benzer olarak tek aşamalı bozunma gözlenmiştir. Kompozitler PIn ile kıyaslandığında %7 ve %22 PIn içerenlerin daha yüksek termal kararlılığa; kendi içlerinde kıyaslandığında ise başlangıç bozunma sıcaklıklarına göre en kararlı kompozitlerin, %68 ve %85 PIn içeren kompozitler olduğu tespit edilmiştir. Tek aşamada bozunan ve içerisinde yaklaşık %50 ve daha az oranda CaCO₃ bulunduran kompozitlerin ısısal olarak daha kararlı ve uyumlu karışımlar oluşturdukları anlaşılmaktadır.

Hazırlanan homopolimer ve kompozitler yüksek sıcaklıkta bozunmaya uğramışlardır. Bu termal kararlılık sonuçları kompozitlerin potansiyel ER endüstriyel uygulamaları için çok önemlidir. Çünkü ER akışkanların termal kararsızlıkları karşılaşılan ve aşılması gereken en büyük endüstriyel uygulama problemlerinden birisidir.

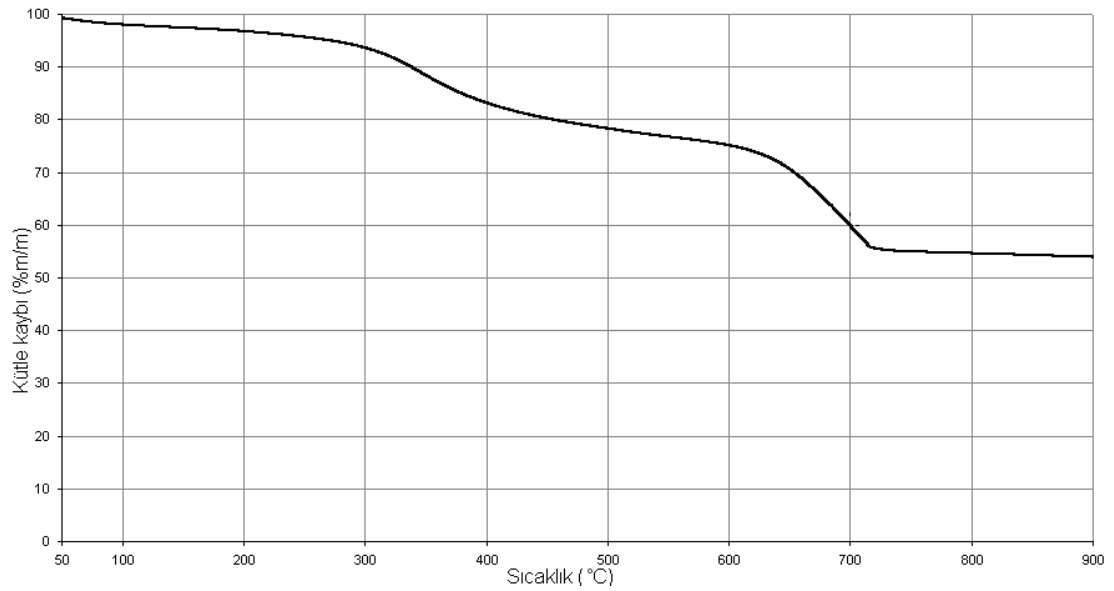
Çizelge 4.5. PIn/CaCO₃ kompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları

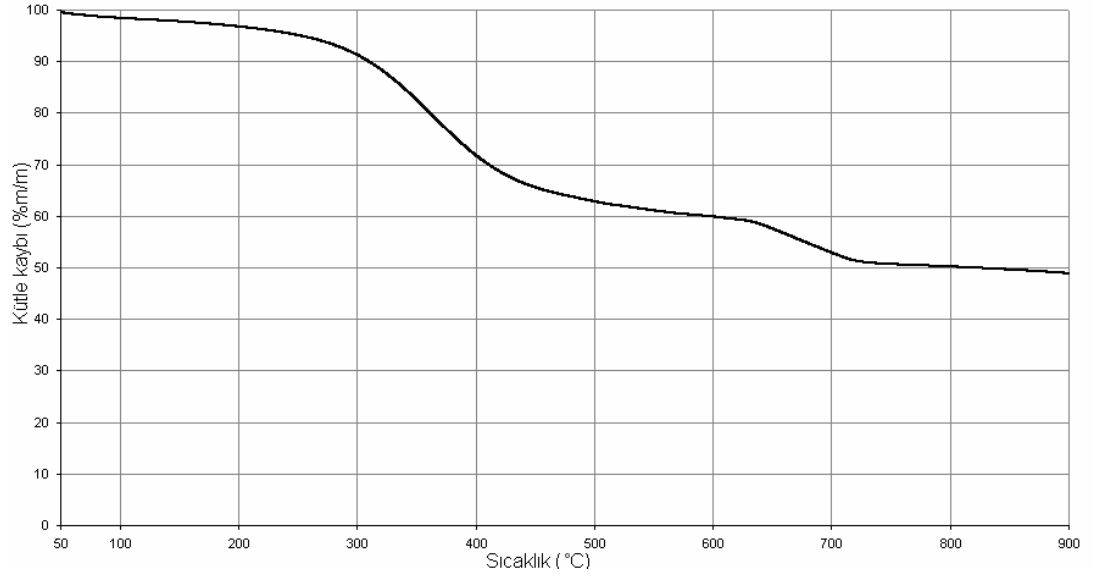
Kompozit	Bozunma aşamaları	*T _b (°C)	*T _m (°C)	*T _s (°C)	*T _{d(1/2)} (°C)	900°C'de bozunmadan kalan madde miktarı (% m/m)
%7 PIn / %93 CaCO ₃	I	300	357	412	542	54
	II	624	676	718		
%22 PIn/ %78 CaCO ₃	I	291	364	436	388	49
	II	636	688	730		
%44 PIn/ %56 CaCO ₃	I	318	364	400	364	47
%68 PIn/ %32 CaCO ₃	I	330	370	406	370	40
%85 PIn/ %15 CaCO ₃	I	330	370	418	421	45
PIn	I	335	490	630	531	*60

*T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı, *T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı,

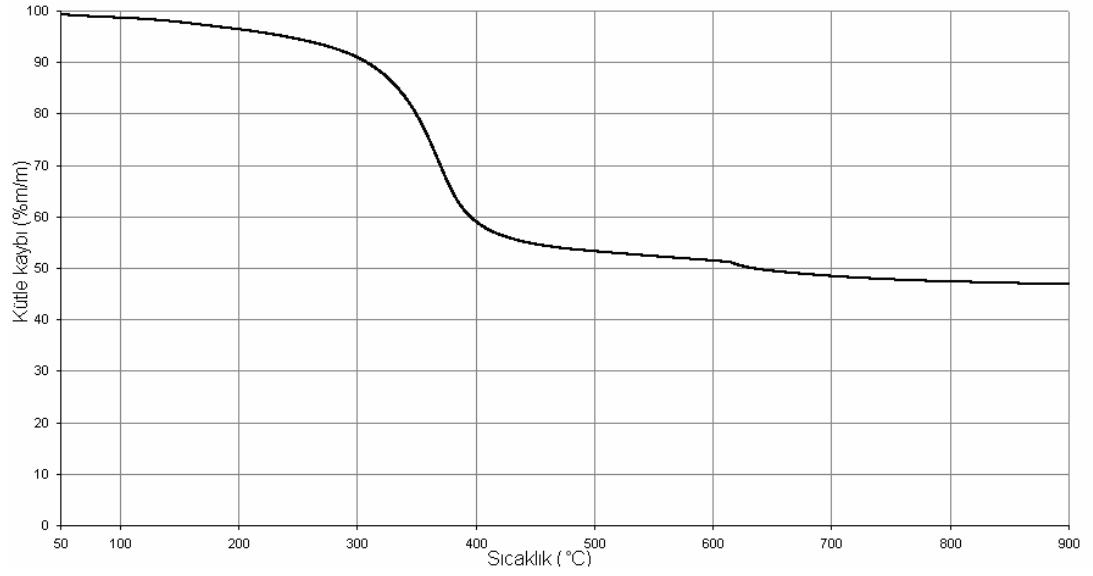
*T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, *T_{d(1/2)}: Yarı ömür sıcaklığı,

*800 °C de kaydedilmiştir.

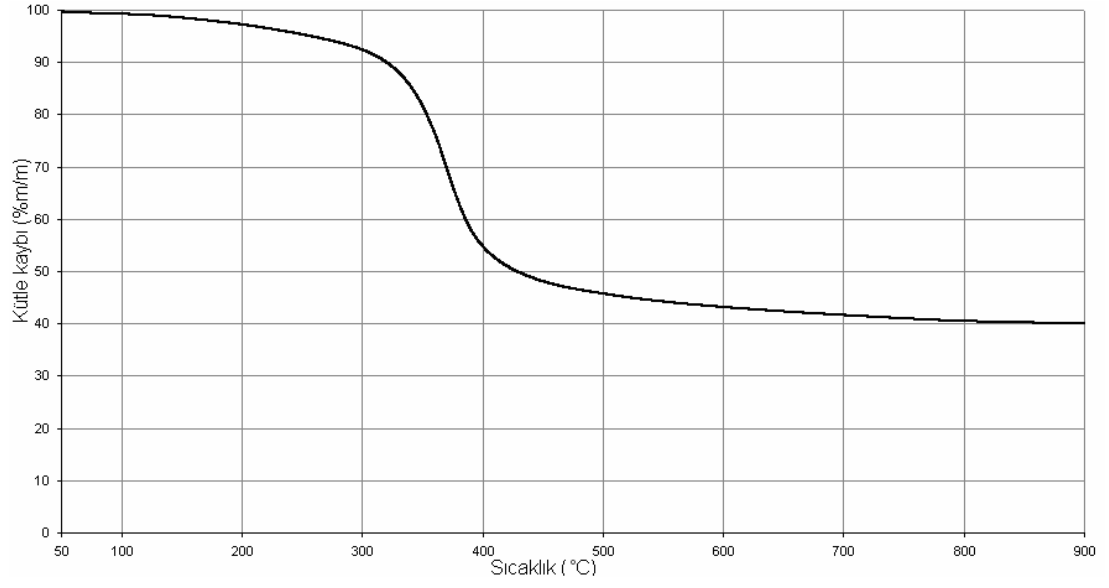
Şekil 4.19. Kütlece %7 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin TGA eğrisi



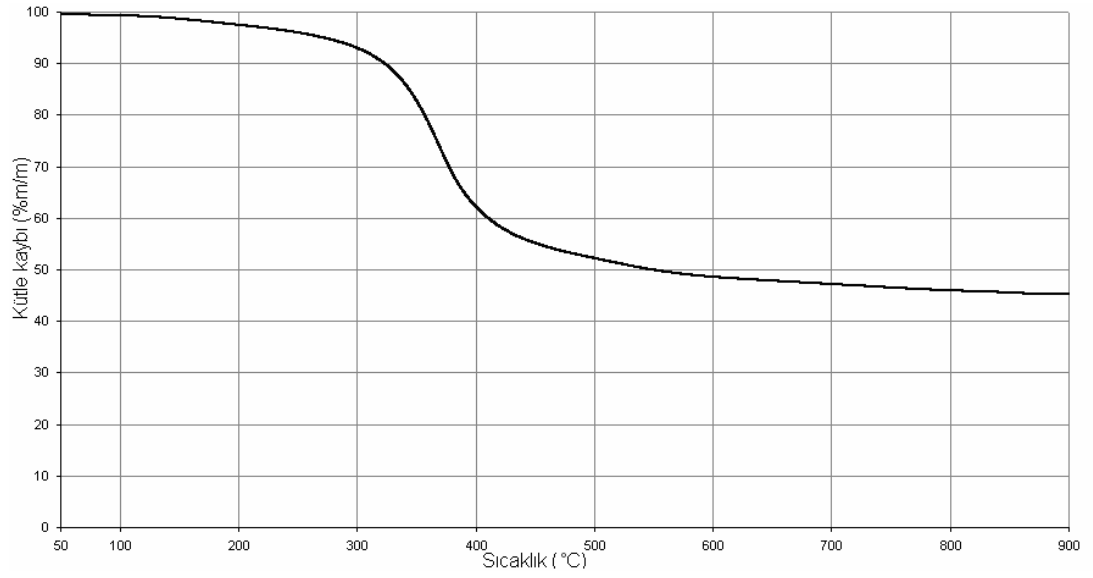
Şekil 4.20. Kütlece %22 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin TGA eğrisi



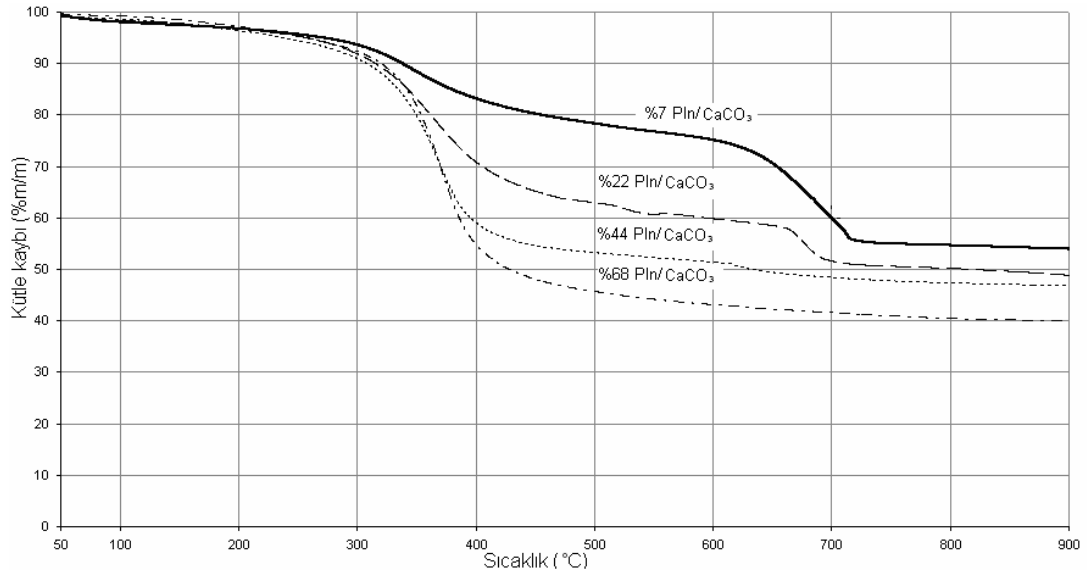
Şekil 4.21. Kütlece %44 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.22. Kütlece %68 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.23. Kütlece %85 PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin TGA eğrisi

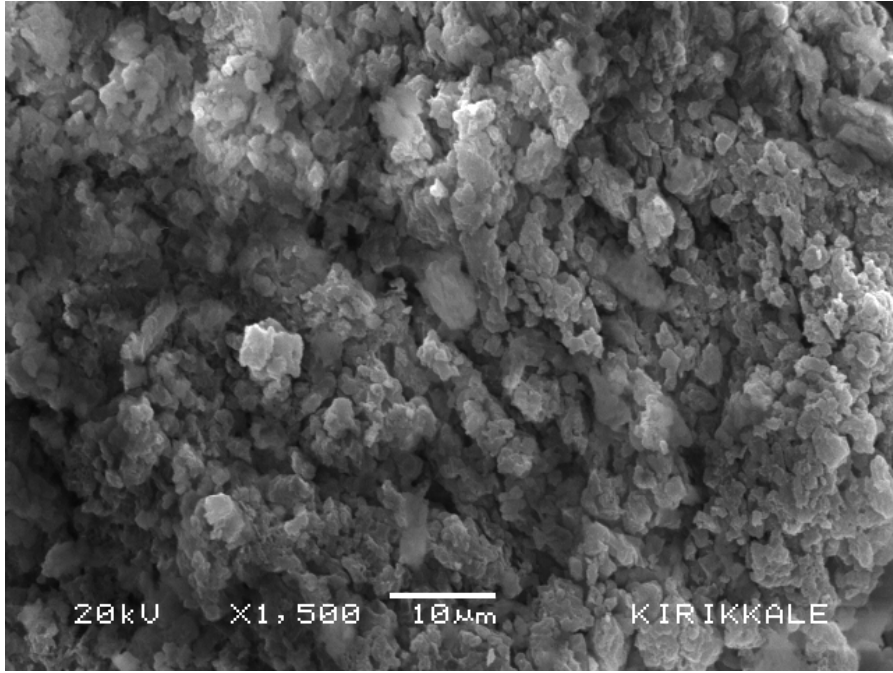


Şekil 4.24. PIn/CaCO₃ kompozitlerinin kıyaslamalı TGA eğrileri

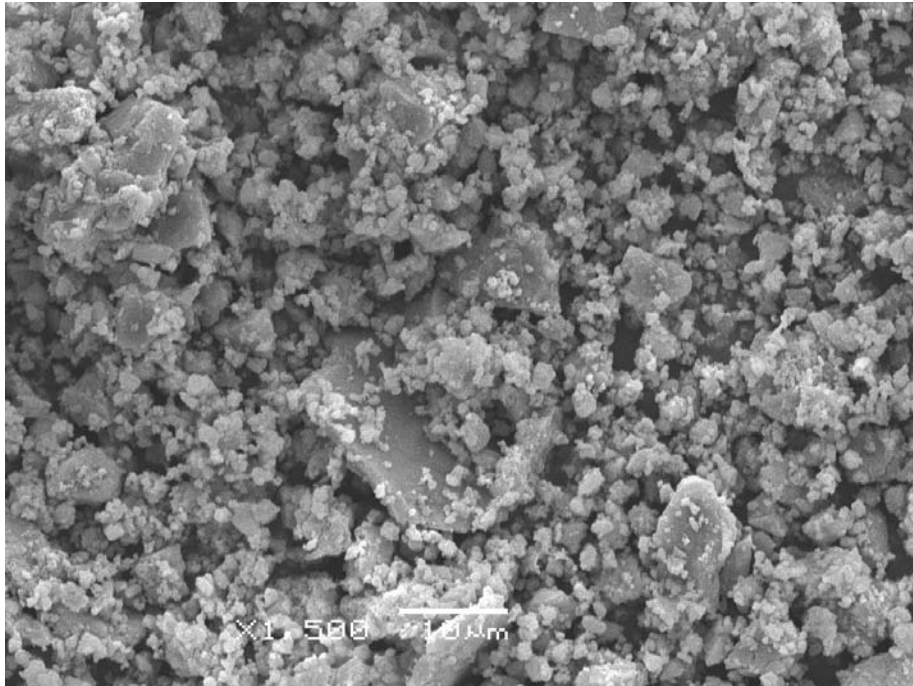
4.7. PIn ve PIn/CaCO₃ Kompozitlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

PIn'in SEM fotoğrafı (Resim 4.1) incelendiğinde, sık istiflenmiş ve tanecikli bir yapıda olduğu görülmektedir.

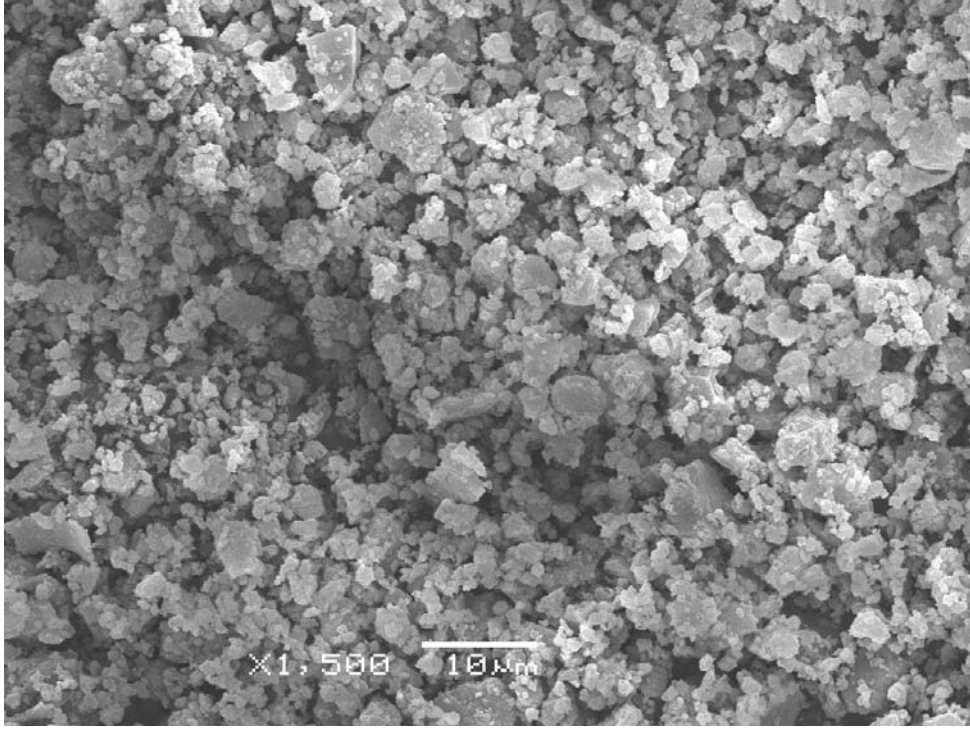
Değişik miktarlarda PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitlerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde (Resim 4.2- Şekil 4.6) kompozitlerin de sık istiflenmiş ve tanecikli bir yapıda olduğu görülmektedir. İncelenen SEM fotoğrafları, kompozitin ve PIn'in yüzey morfolojisinin birbirine benzediğini göstermektedir. Resimlerden görüldüğü gibi, kompozitlerdeki PIn yüzdesi arttıkça, bileşenlerin daha uyumlu ve homojen bir karışım oluşturdıkları anlaşılmaktadır. Buradan da PIn ve kalsiyum karbonatın birbiri içinde uyumlu ve homojen karışım oluşturdıkları söylenebilir [75].



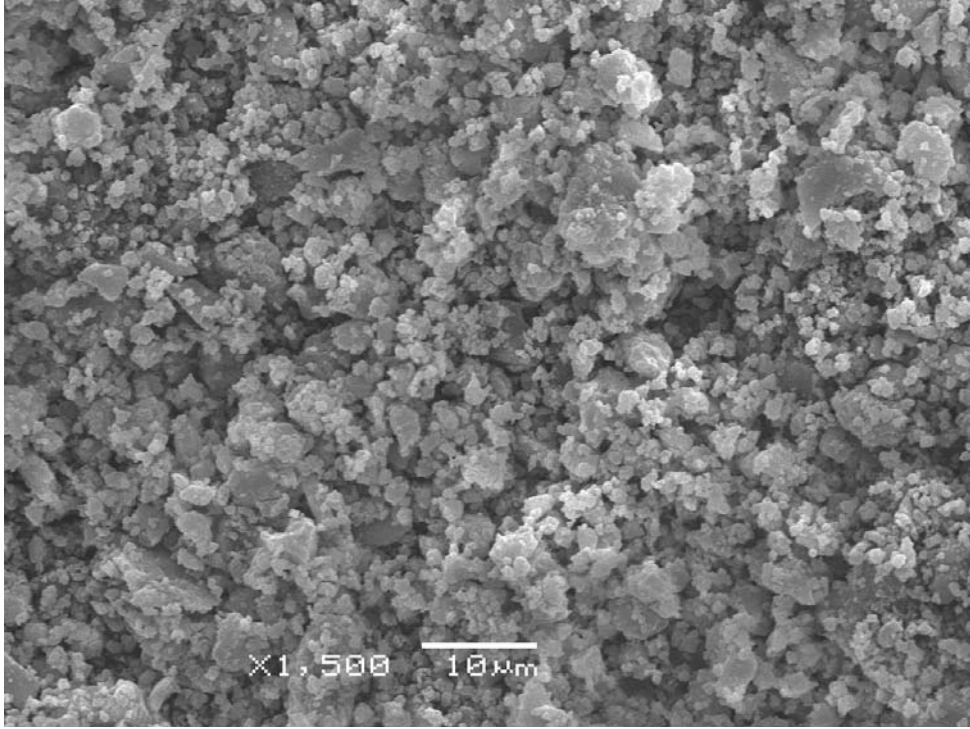
Resim 4.1. PIn'in SEM fotoğrafı (1500X)



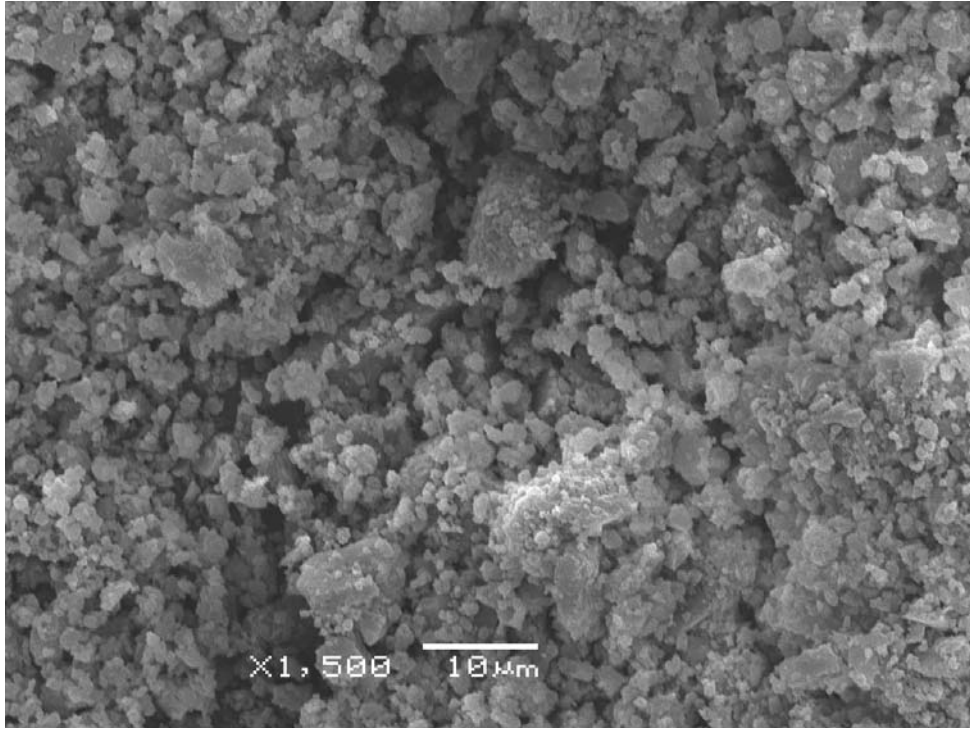
Resim 4.2 % 7 PIn (m/m) içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



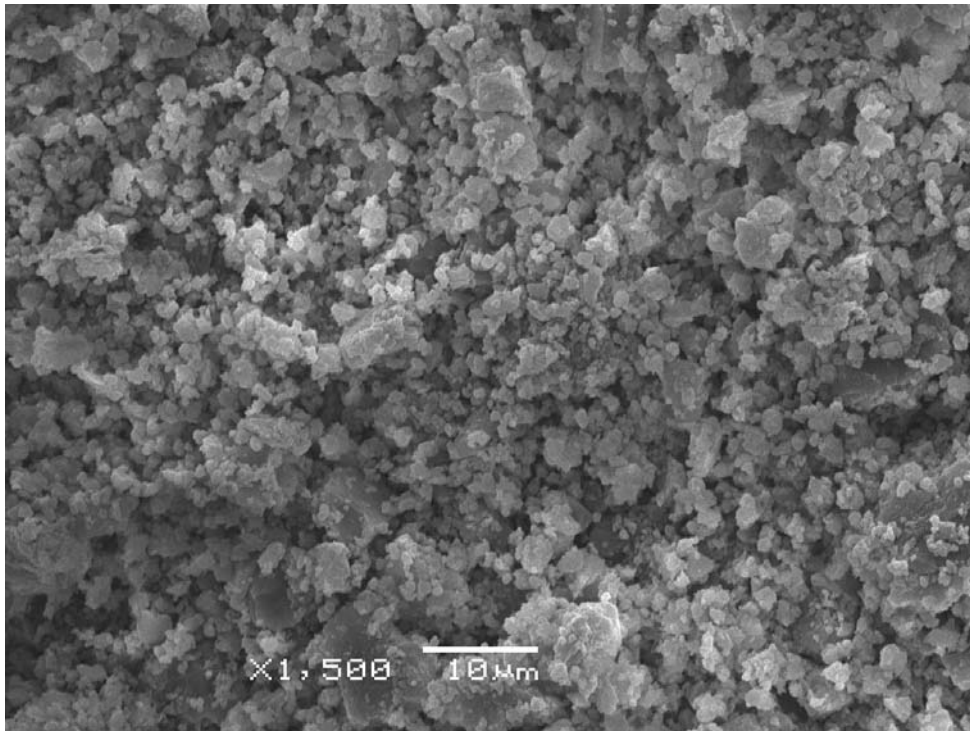
Resim 4.3. % 22 PIIn (m/m) içeren PIIn/CaCO₃ kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



Resim 4.4. % 44 PIIn (m/m) içeren PIIn/CaCO₃ kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



Resim 4.5. % 68 PIn (m/m) içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



Resim 4.6. % 85 PIn (m/m) içeren PIn/CaCO₃ kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)

4.8. Süspansiyonların Koloidal Kararlılıklarının Belirlenmesi

Elektroreolojik akışkanlarda aranan en önemli özelliklerden birisi, çökelme kararlılığıdır. ER akışkanların uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökelme göstermemeleri ve tortu bırakmamaları istenir. ER aktivitenin bir süspansiyondaki tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Süspansiyona bir elektrik alanı uygulandığında, bu etkileşimler sonucu tanecikler zincir yapısı oluşturur. Süspansiyon yapısının çökelmeye karşı koloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilir. Literatürde ER aktivite gösteren maddelerin tanecik büyüklüklerinin 0,1 μm ile 100 μm arasında olması gerektiği belirtilmiştir [76].

Polimerlerin koloidal kararlılıklarının tayini amacıyla silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonlar, 25°C'daki sabit su banyosunda bekletildi. Koloidal kararlılığa; %7 (K1), %22 (K2), %44 (K3), ve %68 (K4) PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitleriyle hazırlanan c = %25' lik süspansiyonlarda kompozit içerisindeki polimer miktarının etkisi, %10, %15, %20 ve %25'lik derişimlerde hazırlanan homopolimerlerde ise derişimin etkisi, incelendi. İlk çökelmenin görüldüğü an süspansiyonun koloidal kararsızlık süresi olarak tespit edildi.

Her bir polimer ve derişim için ilk tanecik çökmesinin başladığı süre 3 gün olarak gözlenmiştir. İlk çökme başladıktan sonra koloidal kararlılık ölçümlerine devam edildiğinde, sabit derişimlerde hazırlanan kompozitlerde CaCO₃ miktarı arttıkça koloidal kararlılığın azaldığı tespit edildi. Koloidal kararlılığın, yoğunluk artışından negatif yönde etkilendiği, Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.6. PIn/CaCO₃ kompozitlerinin yoğunlukları ve çökelme kararlılıkları oranları

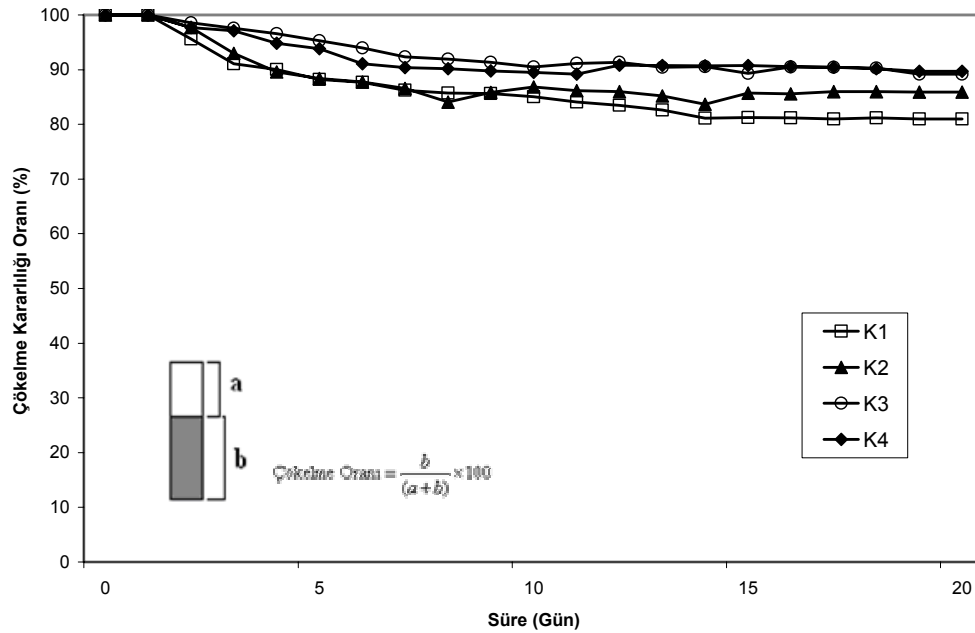
Kompozit	Yoğunluk (g/cm ³)	Çökelme Kararlılığı Oranı (%)
K1	1,57	81
K2	1,26	86
K3	1,17	89
K4	1,06	90

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da çökelme oranı hesaplanırken Eş.4.1 kullanılmıştır.

$$\text{Çökelme Oranı} = \frac{b}{(a + b)} \times 100 \quad (4.1)$$

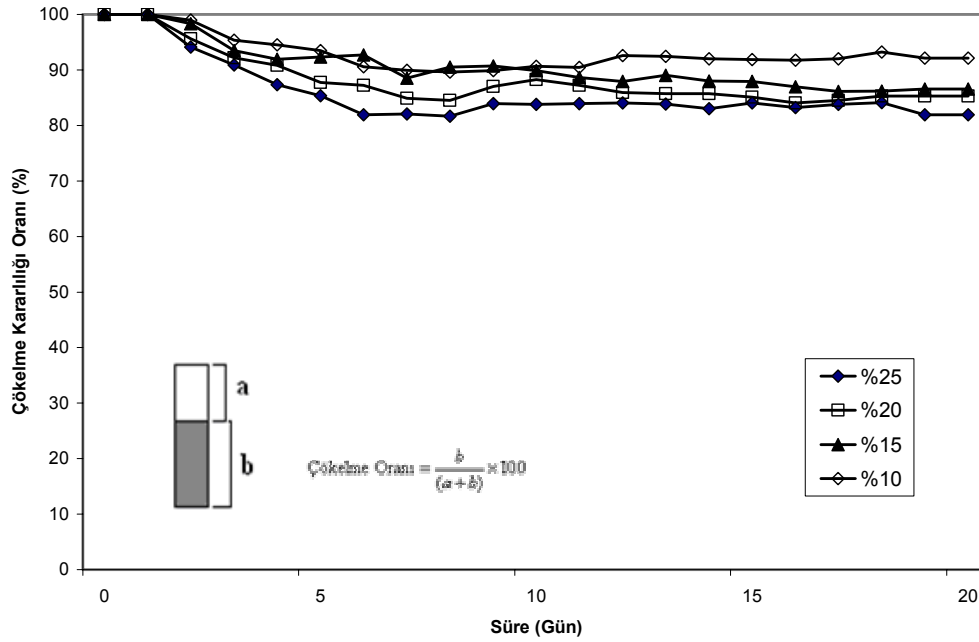
a: Silikon yağı yüksekliği

b: ER akışkan yüksekliği



Şekil 4.25. Koloidal kararlılığa kompozit bileşiminin etkisi T= 25°C

Derişim etkisi incelendiğinde ise, kütlece derişimi fazla olan süspansiyonların daha hızlı, kütlece derişimi az olan süspansiyonların ise daha yavaş bir süreçte çöktükleri gözlenmiştir.



Şekil 4.26. PIn için koloidal kararlılığa derişimin etkisi T= 25°C

Şekil 4.25 ve 4.26 incelendiğinde ilk çökelmenin deneyin üçüncü gününde başladığı ve altıncı gününe kadar hızlı gerçekleştiği, onuncu günden sonra denge durumuna ulaştığı görülmektedir. Çökelme kararlılığının %80'lik oranın altına düşmemesi, endüstriyel uygulamalar açısından olumlu bir sonuçtur.

Ünal ve arkadaşlarının yapmış olduğu çeşitli çalışmalarda, farklı yalıtkan yağlarla hazırlanan Poli(Li-tert- butil metakrilat) (PTBMA-Li) [77] ve Poli(Li-2 akrilamido-2-metil propan sülfonik asit) (PAMPS) [78] süspansiyonlarının koloidal kararlılıkları incelenmiştir. Çeşitli derişimlerdeki süspansiyonların silikon yağı (SO), mineral yağı (MO), trioktiltrimellilat (TOTM) ve dioktilftalat (DOP) içerisindeki çökelme sürelerine bakılmıştır. Bu çalışmalarda da kütlece yüzde derişimin artışı ile çökelme sürelerindeki azalma göze çarpmaktadır. Ayrıca çökelme kararlılığı yalıtkan yağın çeşidine göre de farklılık göstermektedir. PTBMA-Li ile yapılan çalışmada kütlece

%25 lik derişimde, SO içinde 15 gün sonra çökme gözlenirken, DOP içerisinde bu süre 7 dakika gibi kısa bir zamanda gerçekleşmektedir. Kütlece %25 derişimdeki PAMPS süspansiyonunun silikon yağı içindeki çökelme süresi 29 günken, DOP içerisinde bu süre 2 güne düşmektedir.

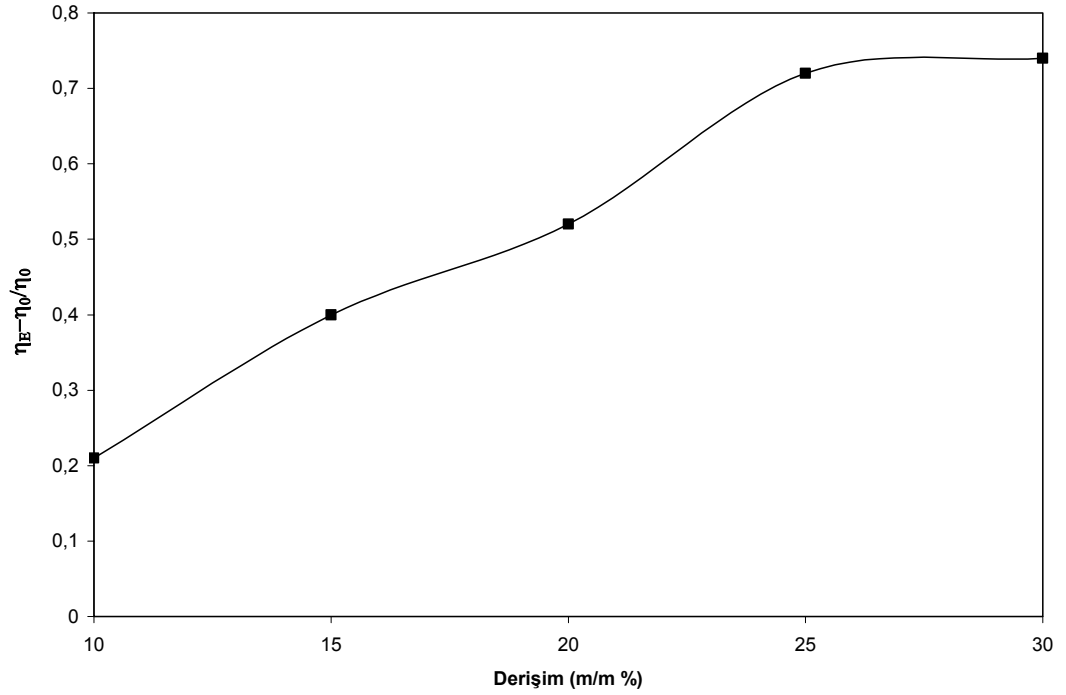
4.9. Elektoreometre ile Yapılan Elektoreolojik Ölçümler

4.9.1. ER verimi üzerine derişimin etkisi

ER verimi büyük ölçüde süspansiyon içindeki taneciklerin akış özelliklerinden ve kutuplanabilirliklerinden etkilenir. Viskozite değerindeki ve dolayısıyla ER verimindeki artış, süspansiyonun derişimiyle de doğru orantılıdır. Ancak bu artış belli bir derişim değerinden sonra ER veriminde azalmaya sebep olur [58].

ER verimi üzerine, beş farklı derişimde (%10, %15, %20, %25, %30) hazırlanan PIn/SO süspansiyonların etkisi incelendi. Şekil 4.27’de görüldüğü gibi süspansiyonun derişimi arttıkça ER verim artmakta ve %25’lik derişimin üzerine çıkıldığında ise sabitlenmektedir. Maksimum verim %25’lik derişimde gözleendiğinden, elektoreometre ile yapılan diğer çalışmalarda %25’lik derişimle hazırlanan süspansiyonlar kullanıldı.

Lengalova ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada [58], kütlece %5–25 oranlarında hazırlanan polianilin süspansiyonlarının tanecik derişiminin, ER verimi üzerine etkisi araştırılmış, 20, 40 ve 60°C sıcaklıkların her birinde artan derişimle ER veriminin %15 derişime kadar arttığı daha sonra sabit kaldığı rapor edilmiştir. Aynı çalışmada optimum ER verimin tanecik hacim kesrinin yüksek olduğu değerlerde gözleendiğini tespit etmişlerdir.



Şekil 4.27. ER verimi üzerine derişiminin etkisi etkisi

Numune: $d_{(0,5)} = 12,86 \mu\text{m}$, η_0 ($E = 0$) ve η_E ($E = 3 \text{ kV/mm}$),
 $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Şekil 4.28’de sırasıyla, elektrik alan $E = 0 \text{ kV/mm}$ ve $E = 3 \text{ kV/mm}$ iken, PIn’e ait kayma hızına karşı viskozite grafiğı verilmiştir. Şekil 4.29’da ise $E = 3 \text{ kV/mm}$ iken farklı yüzdelerde (m/m) PIn içeren beş ayrı kompozitin ve PIn’in viskozitelerinin kayma hızı ile değışimi görölmektedir.

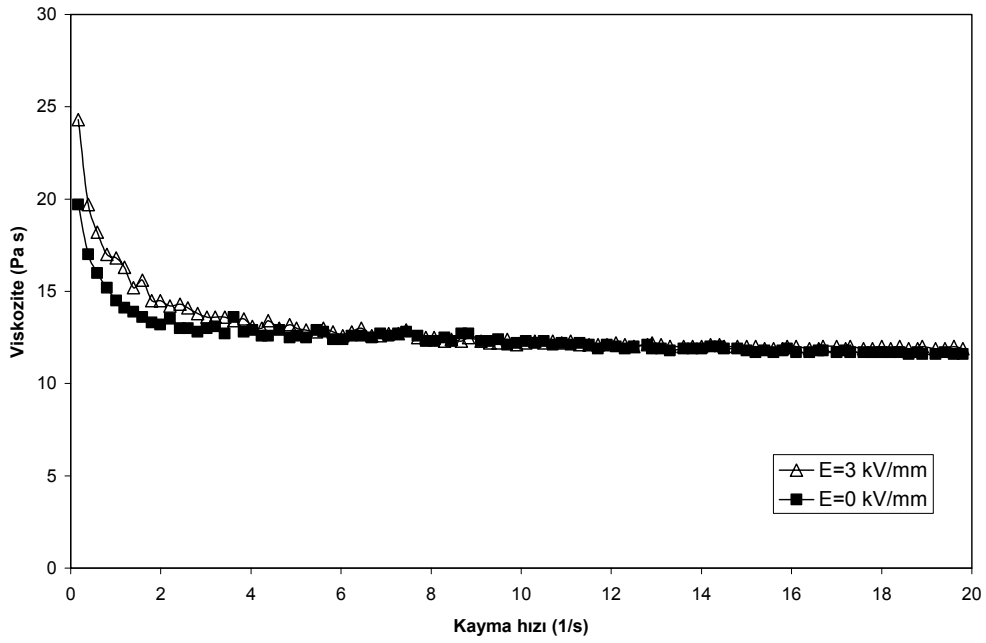
Şekil 4.28 incelendiğinde, elektrik alan varlığındaki viskozite değerinin, elektrik alanın olmadığı duruma göre daha yüksek olduğu görölmektedir. Bu durum elektrik alanın yol açtığı tanecik polarizasyonundan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.29 incelendiğinde ise PIn’in en düşük elektrik alan viskozite değerini gösterdiği ve kompozit bileşimlerinde PIn miktarının artmasıyla elektrik alan viskozitenin arttığı tespit edilmiştir.

Ayrıca grafiklerde göze çarpan bir başka noktada kayma hızının artışıyla viskozite değerlerinde ve buna bağlı olarak da ER veriminde gözlenen azalmadır. Bu durum

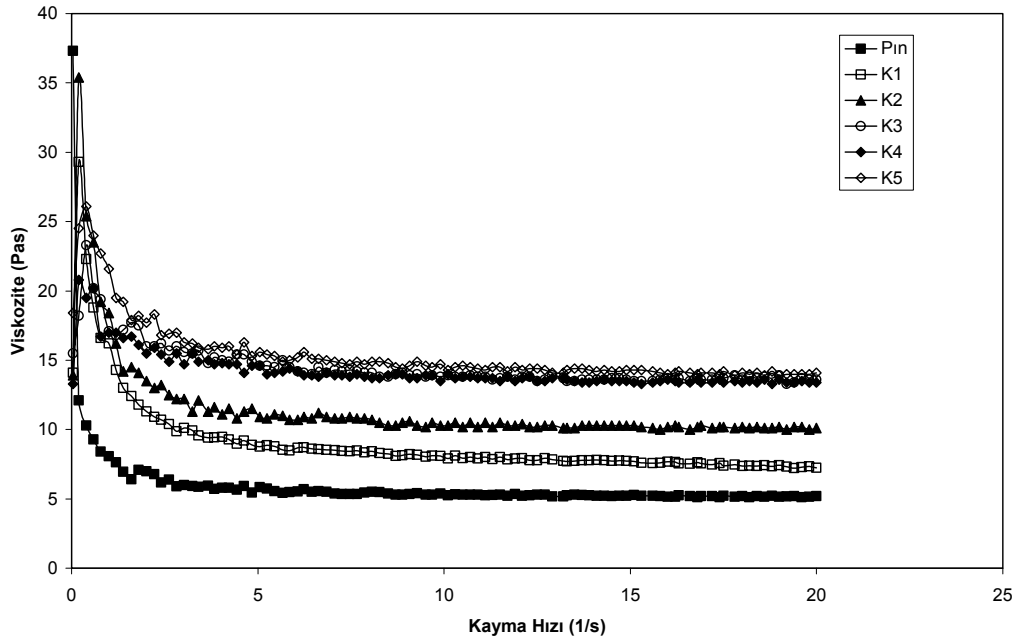
kayma hızının artmasıyla, kayma kuvvetlerinin elektriksel kuvvetlere baskın gelmesinden dolayı ortaya çıkan zincir kopmaları ve buna bağlı olarak da ER aktivitenin azalması şeklinde açıklanabilir.

Benzer davranışlara Ünal ve arkadaşlarının diyetamit ve diyetamit/poliakrilonitril kompozitlerinin süspansiyonlarında [77] ve sepilyolit süspansiyonları [79] ile yaptıkları çalışmalarında da rastlanmaktadır.



Şekil 4.28. Viskozitenin kayma hızı ile değişimi

Numune: PIn, $c = \%25(m/m)$, $T = 25^{\circ}C$, $E = 0$ ve $E = 3$ kV/mm



Şekil 4.29. Viskozitenin kayma hızı ile değişimi

Numune: PIn $d_{(0,5)} = 12,86\mu\text{m}$, K1 $d_{(0,5)} = 7,69\mu\text{m}$, K2 $d_{(0,5)} = 5,63\mu\text{m}$,
K3 $d_{(0,5)} = 54\mu\text{m}$, K4 $d_{(0,5)} = 8,62\mu\text{m}$, K5 $d_{(0,5)} = 7,42\mu\text{m}$,
 $c = \%25(\text{m/m})$, $T = 25^\circ\text{C}$, $E = 3 \text{ kV/mm}$

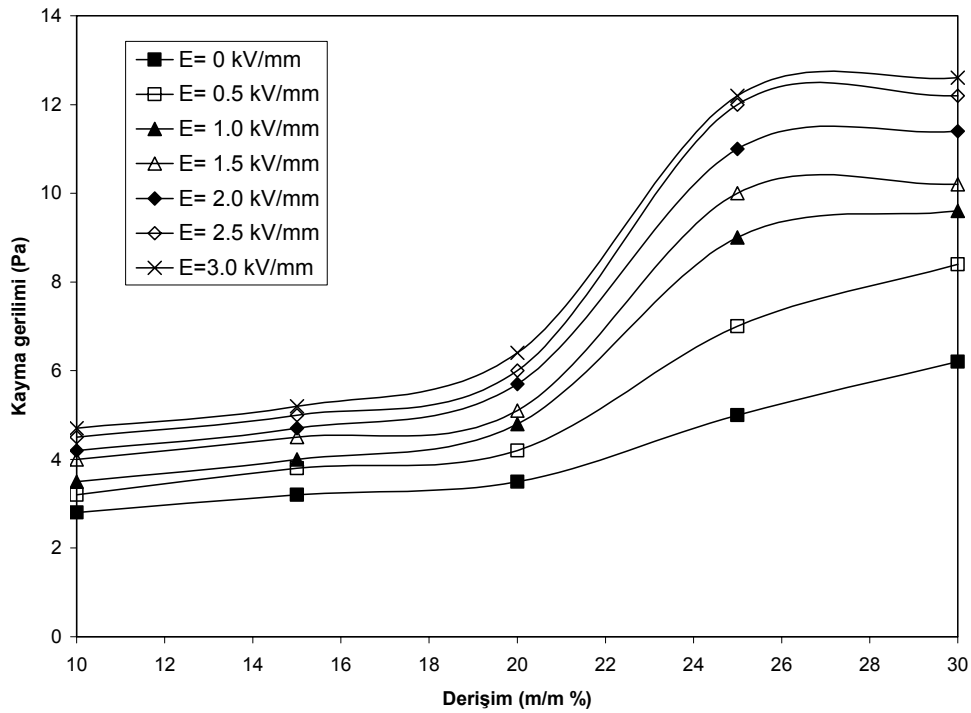
4.9.2. Derişimin kayma gerilimi üzerine etkisi

Elektroreoloji, elektrik alanın sıvı dispersiyonlar üzerine olan etkisi ile ilgilenir. Bu etki ya sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç ya da, sıvının katımsı bir hal alması şeklinde kendini gösterir. Kayma gerilimi, malzemenin akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Süpansiyonun derişimi, kayma gerilimi üzerine etki eden en önemli etkenlerden biridir. Akışkan içerisindeki dağılmış tanecik sayısı ne kadar fazla ise, kayma gerilimi o kadar büyüktür. Bir ER akışkanda istenen en ideal kayma gerilimi değeri, onun uygulama amacına bağlı olarak değişir. Mesela, dinamik titreşim sönümleyicilerde akışkanın yanıt verme süresi ve aşındırıcılığının az olması, akışkanın yüksek kayma gerilimine sahip olmasından çok daha fazla önemlidir [80].

Şekil 4.30'da PIn'in 5 farklı derişimdeki süpansiyonlarının $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$ kayma hızında elde edilen kayma gerilimi-derişim grafiği verilmektedir. Grafikte derişim ve elektrik alan kuvveti artışına paralel olarak kayma geriliminde artış gözlenmektedir.

$E = 3 \text{ kV/mm}$ iken kütlege %10'luk PIn süspansiyonu 4,7 Pa kayma gerilimi gösterirken, bu değer %25 lik derişimde 12,2 Pa'a çıkmaktadır.

Ünal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda da benzer sonuçlar rapor edilmiştir. Bu grubun yaptığı bazı çalışmalarda [81,82] derişim ile kayma gerilimi doğru orantılı artarken, bazılarında ise [71, 76, 83, 84] önce lineer bir artış ve daha sonra derişim artışı ile bir azalma gözlenmiştir. Choi ve arkadaşları da, selüloz fosfat esterleri ile yapmış oldukları çalışmada [85] kayma gerilimi farkının derişim ile lineer bir artış gösterdiğini, ayrıca kitosan fosfat ile yapmış oldukları çalışmada ise [86], kayma gerilimi farkının artan derişim ile önce bir artış ardından yavaş bir azalma gösterdiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 4.30. Derişimin kayma gerilimi üzerine etkisi

Numune: PIn, $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $d_{(0,5)} = 12,86 \text{ }\mu\text{m}$

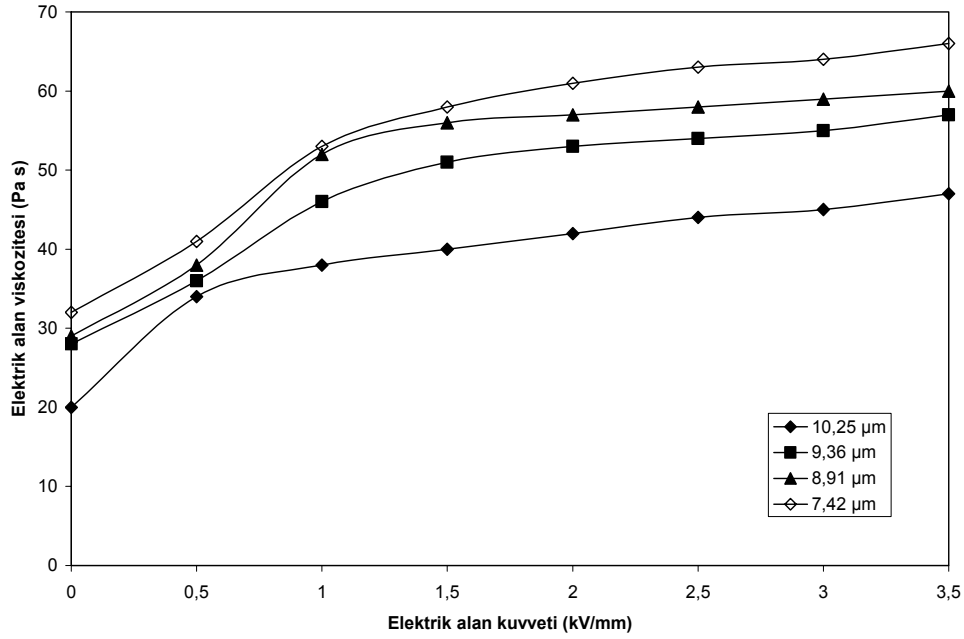
4.9.3. Viskozitenin elektrik alan kuvveti ile değişimi

Bir ER akışkan yüksek bir elektrik alan kuvveti altında zincir yapısı oluşturur ve tanecikler kendi arasında polarlanarak elektrostatik kuvvetler etkin hale gelir. Bununla beraber ER akışkanda diğer kuvvetler de oluşmaya başlar. Örneğin viskoz (hareketli) fazdaki taneciklerin hidrodinamik kuvvetleri, süspansiyonda termal hareketliliği sağlayan Brown hareketleri, kısa süreli oluşan elektrostatik itme kuvvetleri ya da sterik etkileşim, suyun ya da surfaktantın adezyon kuvvetleri, van der Waals çekme ve elektrostatik itme kuvvetleri gibi. ER süspansiyonların yapısı ve ER aktivitelerinin derecesi, bütün bu kuvvetlerin birbiriyle yarışmasına bağlıdır [41].

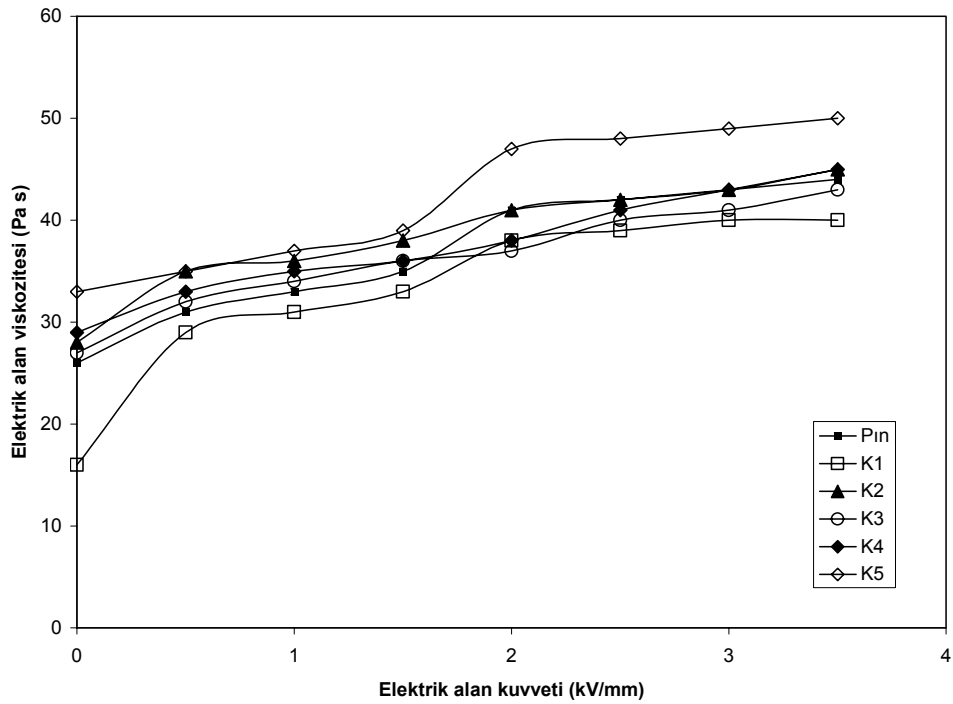
şekil 4.31’de viskozite üzerine elektrik alan kuvveti ve tanecik boyutunun etkisi incelenmiştir. Grafik incelendiğinde, elektrik alan kuvvetinin artışı ile viskozite artmakta ve en yüksek viskozite değeri en düşük tanecik boyutu ile hazırlanan süspansiyonda grlmektedir ($\eta_E = 66$ Pas). Tanecik boyutu arttıkça viskozite değerleri azalmaktadır. şekil 4.32’de ise viskozite üzerine elektrik alan kuvveti ve kompozit bileşiminin etkisi incelenmiştir. Kompozitteki PIn miktarı arttıkça viskozitenin arttığı tespit edilmiştir. Her iki grafik için de, $E = 3,5$ kV/mm olduğu şartlarda en yüksek viskozite değerine ulaşılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, her bir süspansiyon için optimum derişimde (%25), $0,2\text{ s}^{-1}$ kayma hızında ve 25°C ’da elde edilmiştir. Bunun sebebi optimum derişimlerin altında ve üstünde viskozite değerlerinin düşük olmasıdır. Grafiklerde görüldüğü gibi, elektrik alan kuvvetinin artması ile viskozitede aynı oranda bir artış meydana gelmektedir.

Choi ve arkadaşları [56] polianilinin silikon yağı içerisindeki süspansiyonun viskozitesinin, artan elektrik alanla lineer olarak arttığını rapor etmişlerdir. Ayrıca nal ve arkadaşları tarafından CaCO_3 /silikon yağı sistemi ile yapılan çalışmada, $E = 2$ kV/mm, $c = \%20$ ve $\dot{\gamma} = 1,0\text{ s}^{-1}$ şartlarında en yüksek viskozite değeri 275 Pas gözlenmiştir [82].



Şekil 4.31. Viskozite üzerine elektrik alan kuvveti ve tanecik boyutunun etkisi
Numune: K5, $c = \%25$ (m/m), $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$



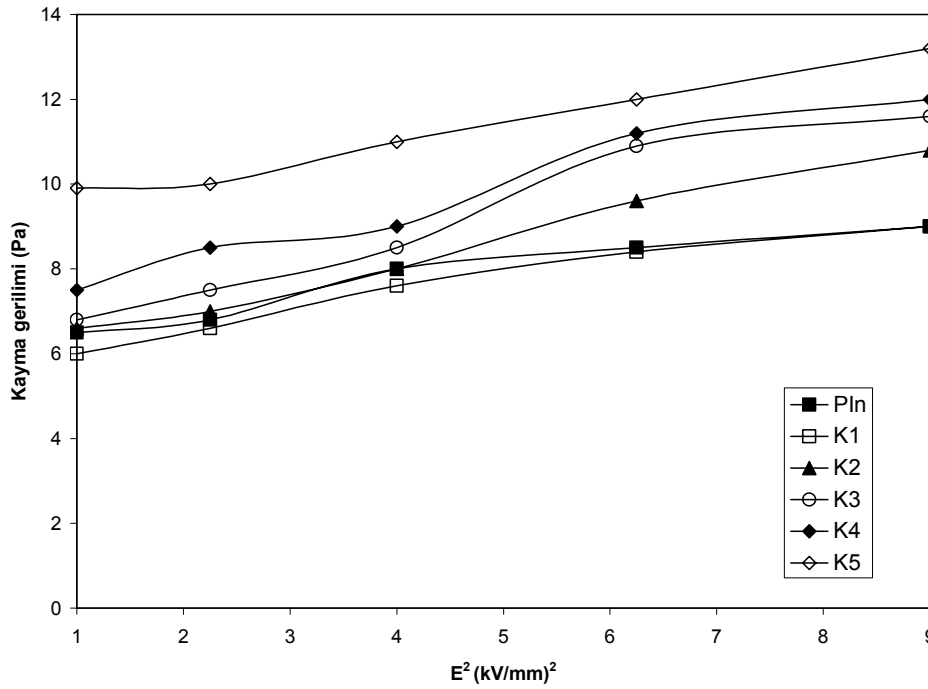
Şekil 4.32. Viskozite üzerine elektrik alan kuvveti ve kompozit bileşiminin etkisi
Numune: PIn $d_{(0,5)} = 12,86 \text{ µm}$, K1 $d_{(0,5)} = 7,69 \text{ µm}$, K2 $d_{(0,5)} = 5,63 \text{ µm}$,
K3 $d_{(0,5)} = 9,54 \text{ µm}$, K4 $d_{(0,5)} = 8,62 \text{ µm}$, K5 $d_{(0,5)} = 7,42 \text{ µm}$, $c = \%25$
(m/m), $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

4.9.4. Kayma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi

Elektroreoloji olayı, akışkanların viskozitelerindeki artışa dayanır. Yalıtkan bir sıvı ortamında ER malzemenin dağılmasıyla oluşturulan süspansiyonların, bir elektrik alan uygulandığı müddetçe viskozitesi artar. Elektrik alan kaldırıldığında ER akışkanlar çoğunlukla Newtonian, nadiren de pseudoplastik davranış sergilerler. Süspansiyonların viskozitesindeki değişimin genel olarak; taneciklerin kutuplaşması sonucunda süspansiyonun mikro yapısında meydana gelen tanecik zincirlerinden kaynaklandığı varsayılır. Elektrik alan varlığında ve yokluğunda meydana gelen bu viskozite değişimi geri dönüşümlüdür. Elektrik alan uygulamasından sonra taneciklerin oluşturduğu zincir yapıları ya da kolonları, elektrotlar arasındaki boşlukta milisaniyeden daha hızlı bir sürede oluşur ve böylece viskozite ve kayma gerilimi (ER aktivite) yükselir. Bir kayma kuvveti uygulandığında zincirler kayma kuvvetleri tarafından yok edilir ve viskozite düşer. Çok yüksek kayma hızı değerlerinde ise elektrik alan kuvvetinin yokluğundaki viskozite değerleri gözlenir [58].

PIn ve beş farklı yüzdede PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitleri için alınan ölçümler şekil 4.33’de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde uygulanan elektrik alan kuvveti arttıķa kayma gerilimi değerlerinin de arttığı görölmektedir. En yüksek kayma gerilimi değeri PIn yüzdesi en fazla olan K5 kompozitinde görölmektedir ve PIn yüzdesi azaldıkķa kayma gerilimi de azalmaktadır. PIn homopolimeri için ise bu değer en az oranda PIn içeren ve K1 ile simgelenen kompozitin değerlerine yakın çıkmıştır. Bu durum; kompozit hazırlanmasında kullanılan az miktardaki CaCO₃’ın ER verimini arttırdığını, fakat CaCO₃ miktarının artmasıyla verimin tekrar düştüğünü göstermektedir.

Araştırmacılar, Silika-TiO₂ kompozitlerinin silikon yağı ile yaptıkları çalışmada süspansiyonlarının kayma gerilimi değerinin elektrik alan kuvvetinin karesi ile orantılı olarak artış gösterdiğini rapor etmişlerdir [87].



Şekil 4.33. Kayma geriliminin elektrik alan kuvvetinin karesiyle değişimi
 Numune: PIn $d_{(0,5)} = 12,86\mu\text{m}$, K1 $d_{(0,5)} = 7,69\mu\text{m}$, K2 $d_{(0,5)} = 5,63\mu\text{m}$,
 K3 $d_{(0,5)} = 9,54\mu\text{m}$, K4 $d_{(0,5)} = 8,62\mu\text{m}$, K5 $d_{(0,5)} = 7,42\mu\text{m}$,
 $c = \%25$ (m/m), $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

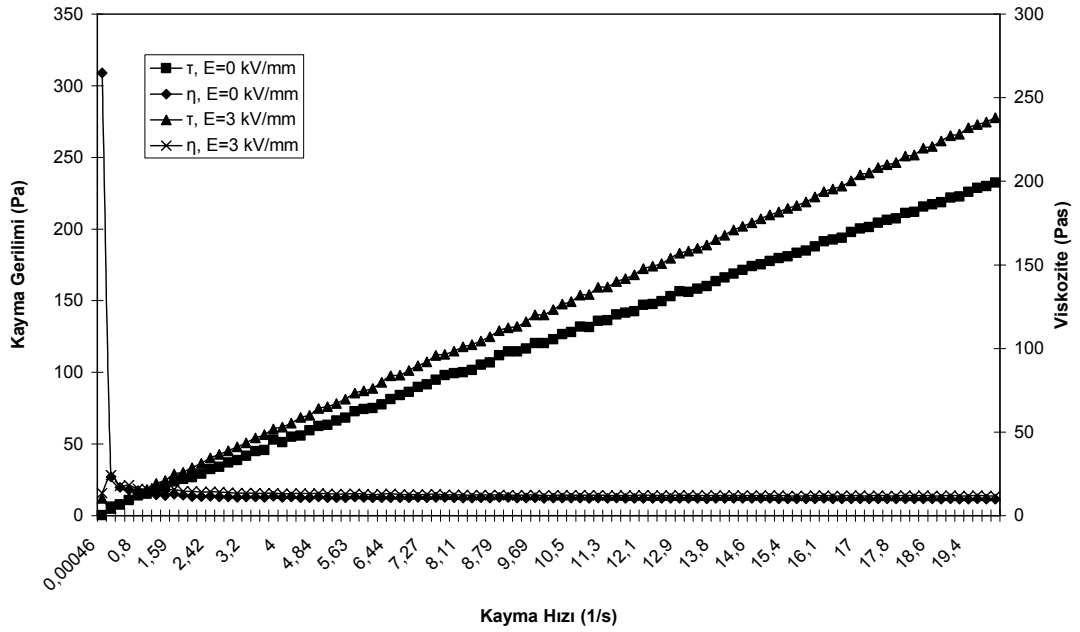
4.9.5. Kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi

Şekil 4.34–4.39’da PIn ve beş farklı yüzdede PIn içeren PIn/CaCO₃ kompozitleri ile silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonların $E = 3 \text{ kV/mm}$ iken, optimum derişimde ($c = \%25$, m/m) kayma hızı-viskozite grafikleri verilmiştir. Şekil 5.40’da ise aynı şatlarda, PIn homopolimeri ve PIn/CaCO₃ kompozitleri süspansiyonlarının karşılaştırmalı olarak kayma hızı-viskozite grafikleri verilmiştir. Her bir grafikte kayma hızının artırılmasıyla süspansiyonların viskozitelerinde üstel olarak bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma elektrik alan kuvveti uygulandığında daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. Bu nedenle süspansiyonlara $E = 3 \text{ kV/mm}$ elektrik alan uygulanarak ölçümler alınmıştır. Ayrıca viskozitede meydana gelen azalma ile kayma geriliminde de önemli ölçüde artışlar meydana gelmektedir. Buradan süspansiyonların kayma incelmesi türünden Newtonian olmayan visko-elastik bir davranış gösterdiği sonucuna varılabilir.

Block ve Kelly SO içerisinde hazırladıkları süspansiyonlarda silika ve kalsiyum titanat ile yaptıkları deneylerde, silika süspansiyonların elektrik alan yokluğunda Newtonian davranış sergilediğini, kalsiyum titanat süspansiyonların ise dilatant davranış sergilediğini belirtmişlerdir [13]. Tanaka ise polianilin ve magnezyum hidroksitin SO ortamında hazırlanan süspansiyonları ile yaptıkları çalışmalarda, hem elektrik alan yokluğunda hem de elektrik alan varlığında süspansiyonların kayma incelmeleri gösterdiğini belirtmiştir [88]. Aynı şekilde sıvı kristal polisiloksan/SO sisteminin $E = 0\text{ kV/mm}$ ve $E \neq 0\text{ kV/mm}$ şartlarında da kayma incelmeleri türünden reolojik bir davranış gösterdiği Otsubo tarafından rapor edilmiştir [89]. Ayrıca Ünal ve arkadaşları tarafından poli(2-akrilamido-1-metilpropanesülfonik asit)/SO sistemi ile yapılan çalışmada viskozitenin elektrik alan kuvvetinin artmasıyla arttığı, kayma hızı artışı ile de azaldığı rapor edilmiştir [78].

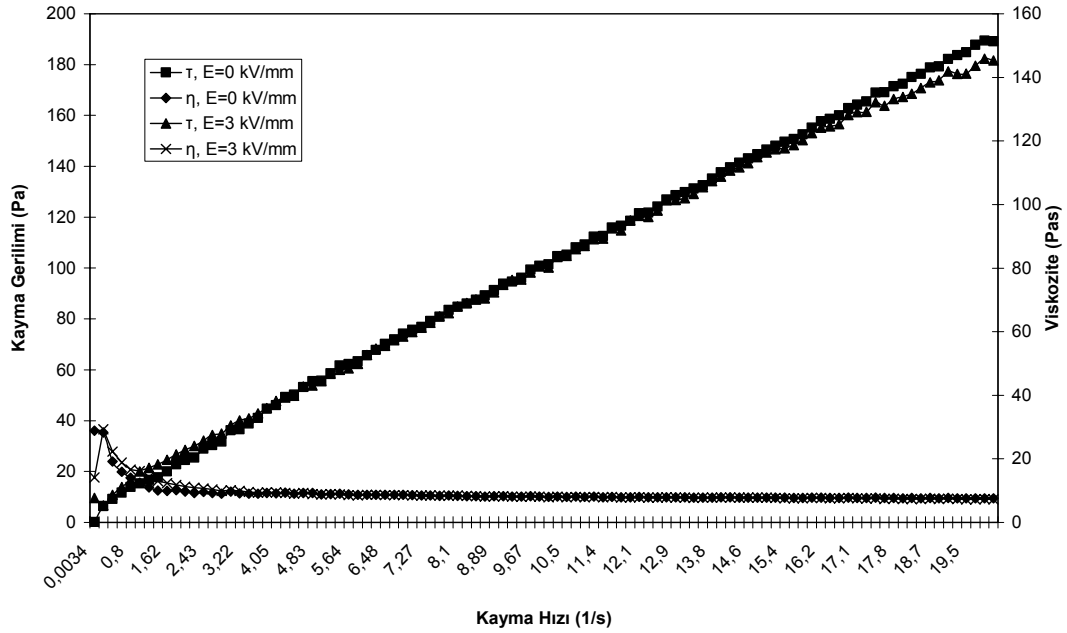
Kayma hızı arttığı zaman viskoz kuvvetlerde artar ve bu artışa paralel olarak süspansiyonun yapısal iskeletinde meydana gelebilecek bozunma da artabilir. Buna göre yüksek kayma hızında viskoz kuvvetler baskındır ve süspansiyonun yapısı elektrik alan kuvvetinin büyüklüğünden bağımsız hale gelir. Bu yüzden elektrik alan neticesinde oluşmuş olan süspansiyonun yapısı daha kolay buzulur ve viskozite artışı da daha az olur. Grafikler incelendiğinde aynı elektrik alan kuvvetlerinde ve aynı kayma hızlarında K5 süspansiyonunda daha yüksek kayma gerilimi değerlerine (daha yüksek ER aktiviteye) sahip olduğu görülmektedir. Süspansiyonların göstermiş oldukları ER aktiviteler karşılaştırılacak olursa, $K5 (280,5 \text{ Pa}) > K3 (272,9 \text{ Pa}) > K4 (267,9 \text{ Pa}) > K2 (203 \text{ Pa}) > K1 (145,3 \text{ Pa}) > PIn (103,7 \text{ Pa})$ sırasıyla değişmektedir. Dolayısıyla kompozitlerde PIn miktarının artışıyla ER aktivitenin arttığı söylenebilir.

Chiang ve Jamieson sıvı kristal polimerlerle yaptıkları çalışmalarda ER aktivitesinin kayma hızının artmasıyla azaldığı sonucuna ulaşmışlardır [90].



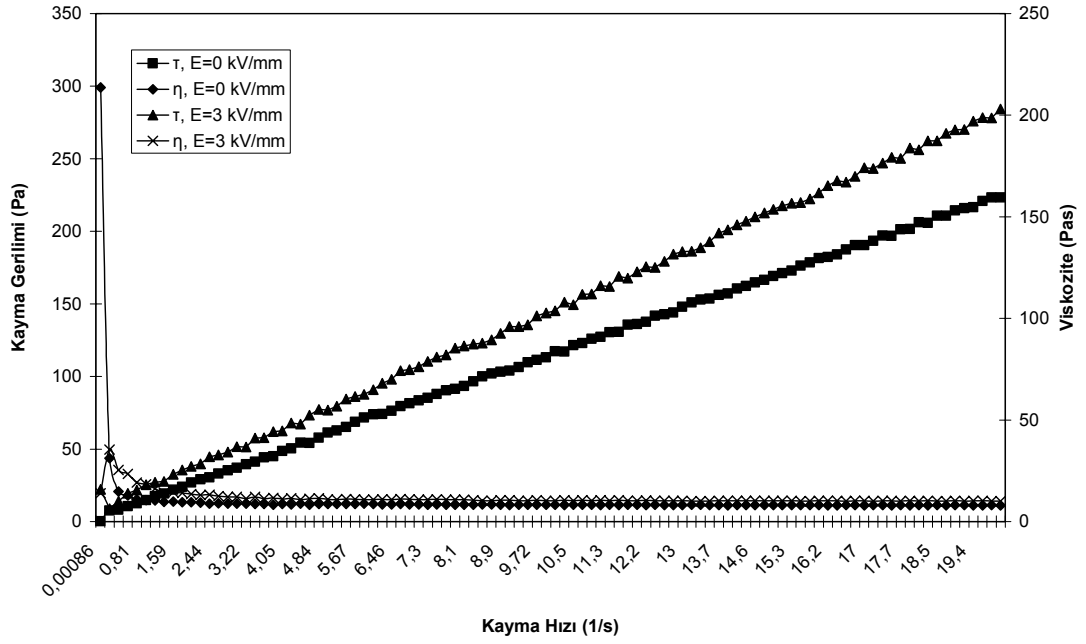
Şekil 4.34. Kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi

Numune: PIn $d_{(0,5)} = 12,86\mu\text{m}$, $E = 3$ kV/mm, $c = \%25(\text{m/m})$, $T = 25^\circ\text{C}$



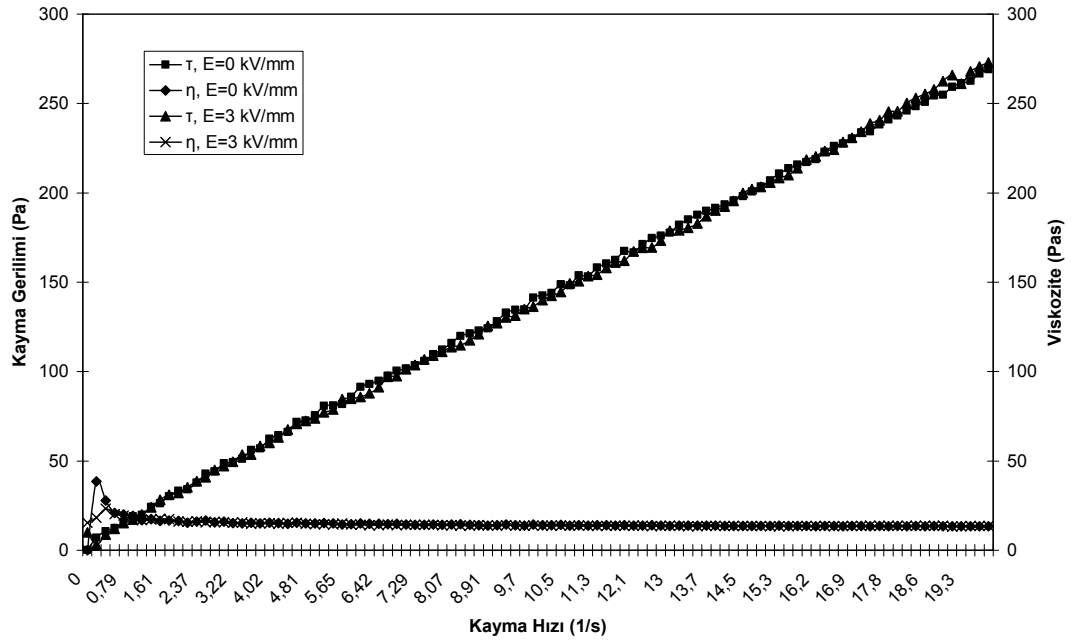
Şekil 4.35. Kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi

Numune: K1 $d_{(0,5)} = 7,69\mu\text{m}$, $E = 3$ kV/mm, $c = \%25(\text{m/m})$, $T = 25^\circ\text{C}$



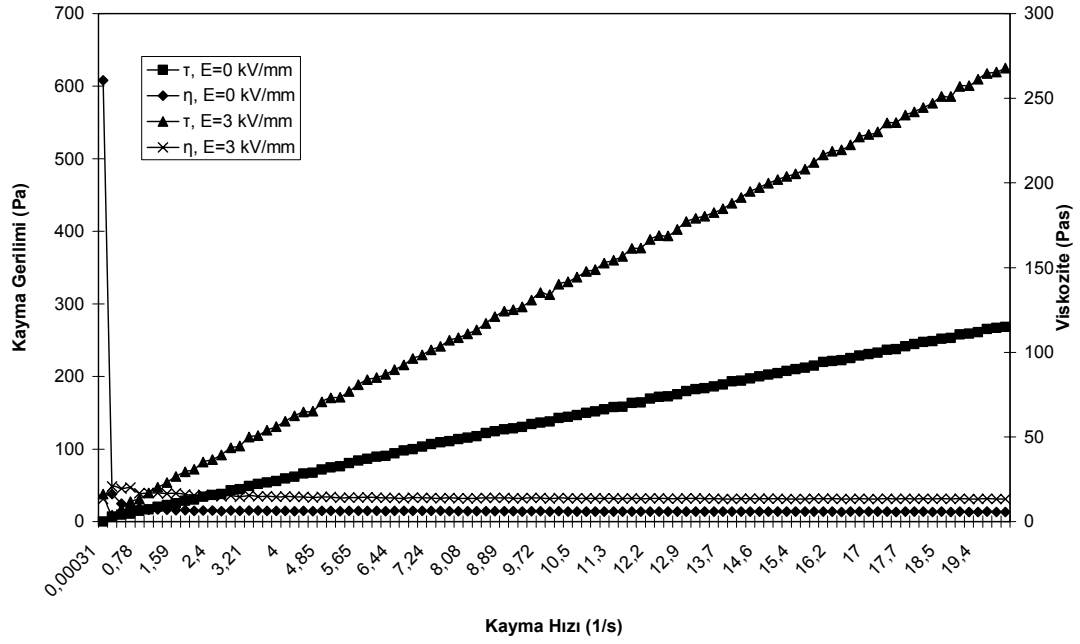
Şekil 4.36. Kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi

Numune: K2 $d_{(0,5)} = 5,63 \mu\text{m}$, $E = 3 \text{ kV/mm}$, $c = \%25(\text{m/m})$, $T = 25^\circ\text{C}$



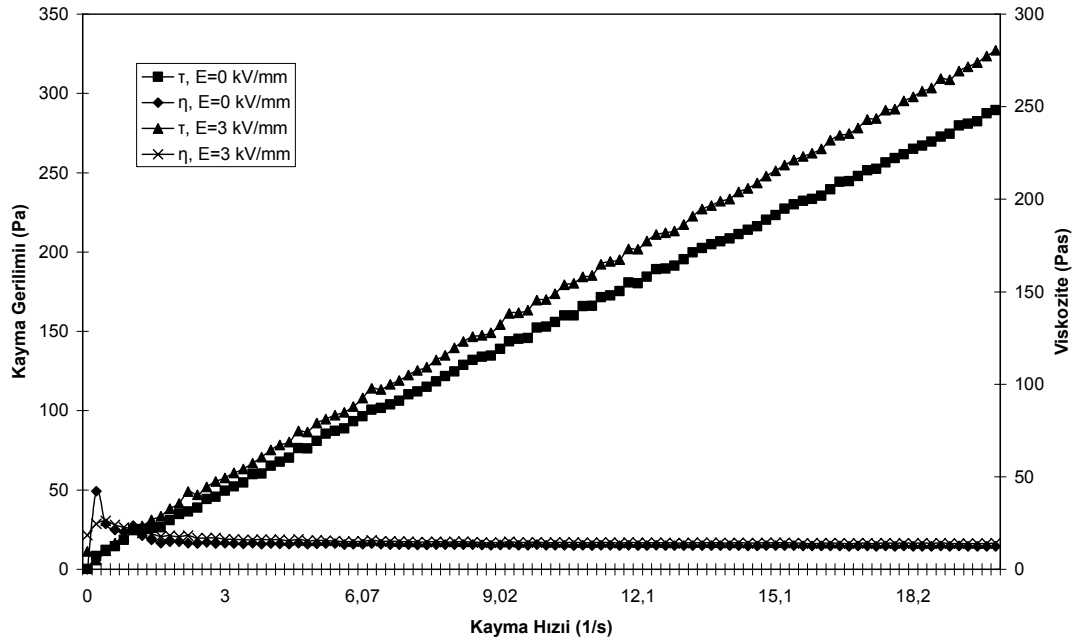
Şekil 4.37. Kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi

Numune: K3 $d_{(0,5)} = 9,54 \mu\text{m}$, $E = 3 \text{ kV/mm}$, $c = \%25(\text{m/m})$, $T = 25^\circ\text{C}$



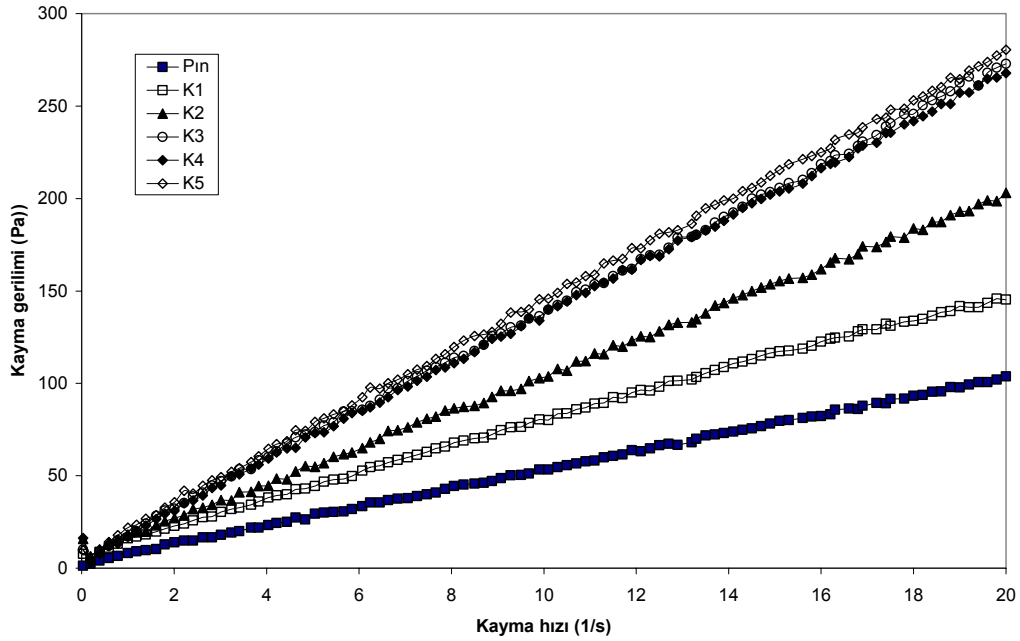
Şekil 4.38. Kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi

Numune: K4 $d_{(0,5)} = 8,62 \mu\text{m}$, $E = 3 \text{ kV/mm}$, $c = \%25(\text{m/m})$, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.39. Kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi

Numune: K5 $d_{(0,5)} = 7,42 \mu\text{m}$, $E = 3 \text{ kV/mm}$, $c = \%25(\text{m/m})$, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.40. Kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi

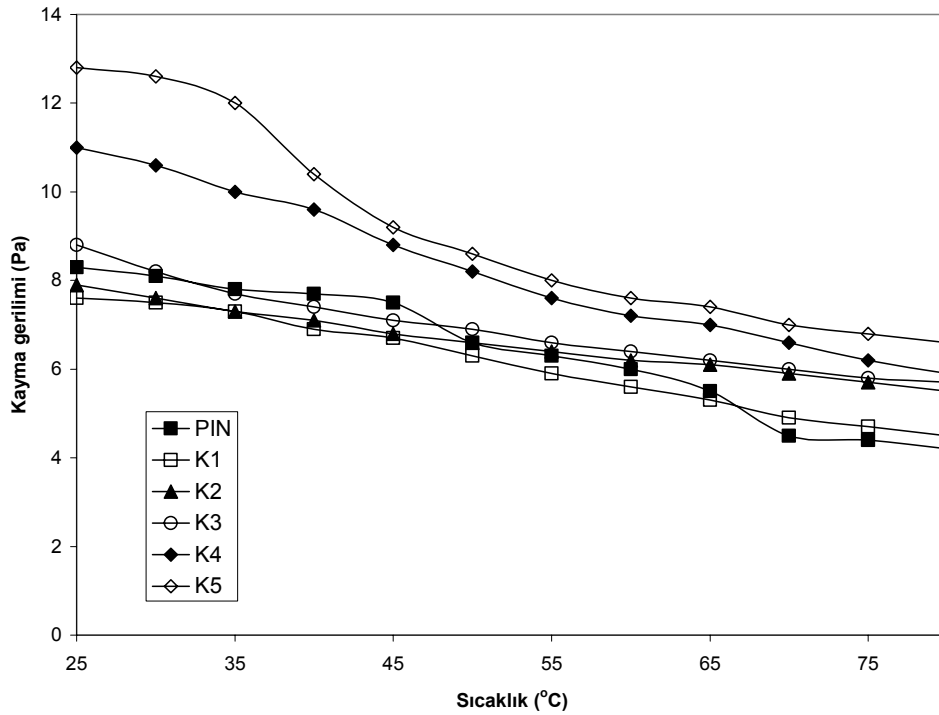
Numune: PIn $d_{(0,5)} = 12,86\mu\text{m}$, K1 $d_{(0,5)} = 7,69\mu\text{m}$, K2 $d_{(0,5)} = 5,63\mu\text{m}$,
K3 $d_{(0,5)} = 9,54\mu\text{m}$, K4 $d_{(0,5)} = 8,62\mu\text{m}$, K5 $d_{(0,5)} = 7,42\mu\text{m}$, $c = \%25(\text{m/m})$,
 $E = 3 \text{ kV/mm}$, $c = \%25(\text{m/m})$, $T = 25^\circ\text{C}$

4.9.6. Kayma geriliminin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık etkisi, ER etkiyi değerlendirmek için önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklığın ER akışkan üzerine etkisi iki şekilde olmaktadır. Birincisi, ER süspansiyon için sıcaklık, polarizasyon etkisini kesin olarak değiştirebilir. Bunun yanında tanecik iletkenliği ve dielektrik sabiti de sıcaklıkla değişebilir. Yüksek sıcaklıkta ER süspansiyon içerisindeki taneciklerin iletkenliğinin azalması ve dielektrik kaybının meydana gelmesi ER aktivitenin azalmasına neden olur. İkincisi ise sıcaklık taneciklerin çarpışma sayısının artmasını sağlar. Ayrıca yüksek sıcaklıkta Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı zayıf hale gelir. Bu durum ER etkinin azalmasına neden olur.

Şekil 4.41’de PIn ve PIn/CaCO₃ süspansiyonlarının $E = 3 \text{ kV/mm}$ ve $c = \%25$ şartlarında viskozitelerinin sıcaklık ile değişim grafiği verilmiştir. Süspansiyonların 25-80°C aralığında, sabit kayma hızında ($\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$) yapılan ölçümlerde sıcaklık artışı ile ER aktivitenin azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklığın 25°C’den 80°C’ye

artmasıyla PIn'in ER aktivite kaybı, 4,1 Pa'dır. PIn/CaCO₃ kompozitinde ise ER aktivite kayıpları şu sırayla değişmektedir: %85 (6,2 Pa) > %68 (5,1 Pa) > %44 (3,1 Pa) = %7 (3,1 Pa) > %22 (2,4 Pa). Yılmaz ve arkadaşlarının Poli(metilmetakrilat)-blok-polistiren/SO süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada, sıcaklık artışı ile kayma geriliminin azaldığını ve 140 Pa lık bir kaybın gözlemlendiğini [48].



Şekil 4.41. Kayma geriliminin sıcaklıkla değişimi

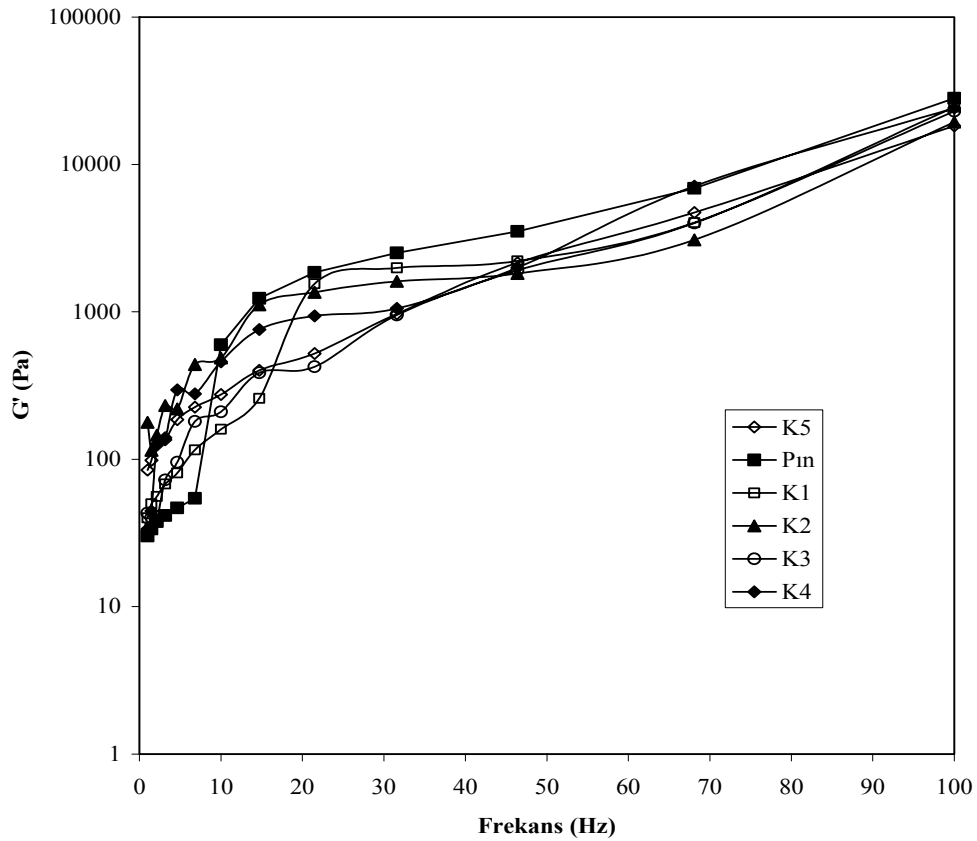
Numune: PIn $d_{(0,5)} = 12,86\mu\text{m}$, K1 $d_{(0,5)} = 7,69\mu\text{m}$, K2 $d_{(0,5)} = 5,63\mu\text{m}$,
 K3 $d_{(0,5)} = 9,54\mu\text{m}$, K4 $d_{(0,5)} = 8,62\mu\text{m}$, K5 $d_{(0,5)} = 7,42\mu\text{m}$
 $c = \%25$ (m/m), $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $E = 3 \text{ kV/mm}$

4.9.7. Elastik modülün frekans ile değişimi

ER akışkanlarının dinamik viskoelastik özelliklerini karakterize etmek için frekans önemli bir faktördür. PIn ve PIn/CaCO₃ süspansiyonlarının $E = 3 \text{ kV/mm}$, $c = \%25$ olduğu şartlarda, elastik modülün frekansla değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.42'de verilmiştir. Süspansiyonların 1–100 Hz frekans aralığında ER aktivitenin frekans artışı ile artışı gözlenmektedir. Elastik modül 100 Hz frekansta PIn için 28140 Pa değerindedir. PIn/CaCO₃ kompozitinde ise şu sırasıyla

değişmektedir: %7PIn (24470 Pa) < %68 PIn (24150 Pa) < %44 PIn (23010 Pa) < %22 PIn (19370 Pa) < %85 PIn (18260 Pa).

Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık $f = 20$ Hz değerine kadar elastiklik modülü artan frekans ile hızlı bir şekilde artmış, $f = 20$ Hz değerinden sonra bu artış yavaşlamıştır. Bu durum homopolimer ve kompozitlerin yüksek frekans değerlerinde elastiklik modüllerinin zayıfladığını göstermektedir. Uygun çalışma aralığı bu numuneler için 20 Hz değerine kadardır.



Şekil 4.42. Elastik modülün frekans ile değişimi

Numune: PIn $d(0,5) = 12,86\mu\text{m}$, K1 $d(0,5) = 7,69\mu\text{m}$,
 K2 $d(0,5) = 5,63\mu\text{m}$, K3 $d(0,5) = 9,54\mu\text{m}$, K4 $d(0,5) = 8,62\mu\text{m}$,
 K5 $d(0,5) = 7,42\mu\text{m}$, $c = \%25(\text{m/m})$, $\tau = 1 \text{ Pa}$, $T = 25^\circ\text{C}$

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada PIn homopolimeri ve PIn/CaCO₃ kompozitleri kimyasal yöntemle sentezlendi.
2. FTIR analizleri sonucunda polimerleşmeyi ve kompozit oluşumunu destekleyen bantlar gözlemlendi.
3. Dinamik ışık saçılımı cihazı yardımıyla, polimerlerin ortalama tanecik çaplarının 5,63 µm ile 12,86 µm arasında olduğu tespit edildi.
4. Impedance Analyser cihazları ile yapılan iletkenlik analizleri sonucunda PIn için iletkenlik değeri $0.72 \times 10^{-8} \text{ Sm}^{-1}$ iken, kompozitler için iletkenlik değerleri $2,11 \times 10^{-8}$ – $0,64 \times 10^{-8} \text{ Sm}^{-1}$ aralığında bulundu. CaCO₃ miktarı arttıkça iletkenliğin çok az bir miktarda azaldığı tespit edildi.
5. Impedans Analyser cihazı ile yapılan ölçümlerde polimerlerin ER uygulamalar için aranan dielektrik sabiti aralığında olduğu sonucuna varıldı.
6. Gouy terazisi ile yapılan ölçümlerde magnetik suseptibilite balanslarının pozitif olduğu görüldü. Bu durumda yapıda paramagnetizmanın bulunduğu ve polimerlerin iletme mekanizmalarının polaronik yapıda olduğu tespit edildi.
7. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emüsyon Spektrometresi (ICP-OES) analizi sonucunda PIn'ın Fe içerdiği bulundu. PIn yapısında bulunan Fe'nin, polimer yapısında absorplanmış veya polimerle kompleks yapmış olabileceği ve iletkenliğin de polaronların yanı sıra absorplanmış veya kompleks yapmış Fe'den kaynaklanabileceği önerildi.
8. TGA ve DSC analizleri sonucunda homopolimer ve kompozitlerin bozunma sıcaklıkları incelendi. CaCO₃ yüzdesinin fazla olduğu kompozitlerde bozunmanın iki

aşamada gerçekleştiği, CaCO_3 yüzdesinin az olduğu kompozitlerde ise bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği ve termal kararlılıklarının yüksek olduğu tespit edildi.

9. PIn ve PIn/ CaCO_3 kompozitlerinin taramalı elektron mikraskobu ile sık istiflenmiş tanecikli bir yapıda olduğu gözlemlendi. PIn ve kalsiyum karbonatın birbiri içinde uyumlu ve homojen karışım oluşturdıkları tespit edildi.

10. Koloidal kararlılığa, PIn/ CaCO_3 kompozitleri için bileşiminin etkisi, PIn için ise derişimin etkisi ve incelendi. İlk tanecik çökme süresinin her bir derişim için üç gün olduğu tespit edildi. Kompozitlerde CaCO_3 miktarı arttıkça koloidal kararlılığın azaldığı, kütlece derişimi fazla olan süspansiyonların daha hızlı, derişimi az olanların ise daha yavaş çöktükleri gözlemlendi.

11. Elektoreometre ile yapılan çalışmalarda, süspansiyonun derişimi arttıkça ER verimin arttığı ve %25'lik derişimin üzerine çıkıldığı da ise sabitlendiği görüldü. ER aktivite için optimum süspansiyon derişimi %25 (m/m) olarak bulundu.

12. Elektrik alan varlığındaki viskozite değerinin, elektrik alanının olmadığı duruma göre daha yüksek gözlemlendi.

13. PIn ve kompozitlerin viskozitesinin, kayma hızının artmasıyla azaldığı ve kayma incilmesi türünden viskoelastik davranış gösterdiği tespit edildi.

14. PIn'in 5 farklı derişimdeki süspansiyonlarının; $E=0-3$ kV/mm elektrik alan aralığında ve $\dot{\gamma}=0,2$ s⁻¹ kayma hızında elde edilen kayma gerilimi-derişim grafiğinden alınan sonuçlarla, derişim ve elektrik alan kuvveti artışına paralel olarak kayma geriliminde artış gözlemlendiği tespit edildi.

15. Viskozite üzerine elektrik alan kuvveti ve tanecik boyutunun etkisi incelendiğinde elektrik alan kuvvetinin artışı ile viskozite arttığı ve en yüksek

viskozite değeri en düşük tanecik boyutu ile hazırlanan süspansiyonda görüldüğü ($\eta_E = 66 \text{ Pas}$) tespit edildi.

16. Viskozite üzerine elektrik alan kuvveti ve kompozit bileşiminin etkisi incelendiğinde kompozitteki PIn miktarı arttıkça viskozitenin arttığı tespit edildi. $E = 3,5 \text{ kV/mm}$ olduğu şartlarda en yüksek viskozite değerine ulaşıldı.

17. ER aktivitenin elektrik alan kuvvetindeki artışa paralel olarak artış gösterdiği ve kompozitteki PIn miktarının artmasıyla ER aktivitenin yükseldiği tespit edildi.

18. Kayma hızının arttırılmasıyla süspansiyonların viskozitelerinde azalma gözlemlendi. Viskozitede meydana gelen azalma ile kayma geriliminde de önemli ölçüde artışlar tespit edildi. Çalışılan süspansiyonların kayma incelenmesi türünden Newtonian olmayan visko-elastik bir davranış gösterdiği belirlendi.

19. Süspansiyonların $25-80^\circ\text{C}$ aralığında, sabit kayma hızında ($\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$) yapılan ölçümlerde sıcaklık artışı ile kayma gerilimi değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

20. Frekans artışı ile elastiklik modülü değerlerinde artış olduğu gözlemlendi.

21. Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak incelenen poliinden ve PIn/ CaCO_3 kompozitlerinin, endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Zhang, H. and Li, C., "Chemical synthesis of transparent and conducting polyaniline –poly(ethylene terephthalate) composite films", *Synth. Met.*, 44: 143-146 (1991).
2. Talu, M., Kabasakaloğlu, M. And Oskoui, H. R., "Elektrochemical copolymerization of thiophene and aniline", *J, Polym. Sci: Part A, Polym Chem.*, 34: 2981-2989 (1996).
3. Cho, W. J., Huang, H. J., "An amperometric urea biosensor based on a polyaniline-perfluorosulphonated ionomer composite electrode", *Anal.Chem.*, 70: 3946-3951 (1998).
4. Sarı, B., Talu, M., "Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline", *Synthetic Metals*, 94: 221-227 (1998).
5. Trchova, M., Matejka, P., Brodinova, J., Kalendova, A., Prokes, J. And Stejskal J., "Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base", *Polymer Degradation and Stability*, 91: 114-121 (2006).
6. Gök, A., Sarı, B., "Chemical Synthesis and Characterization of Some Conducting Polyaniline Derivatives: Investigation of the Effect of Protonation Medium", *Journal of Applied Polymer Science* , 84: 1993-2000 (2002).
7. Atta, N.F., Galal, A., B., Harry, Jr., Mark, Yu, T., Bishop, L., Paul, "Conducting polymer ion sensor electrodes III. Potentiometric sulfide ion selective electrode" *Talanta* 47: 987-999 (1998).
8. Khanna, P.K., Kulkarni, M. V., Singh, N., Lonkar, S. P. Subbarao, V.V.V.S. and Visvanath, A. K., " Synthesis of HCl doped polyaniline-CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor", *Metarial Chemistry and Physics*, 95: 24-28 (2006).
9. Pandey, P., C., Upadyay, S., Singh, G., Prakash., R., Srivastava, R., C. and Seth, P., K., "A New Solid-State pH sensor and Its Application in the Construction of all Solid-State Urea Bio sensor", *Electroanalysis*, 12: 517-521 (2000).
10. Choi H.J., Park, S.J., Kim, S.T. and Jhon, M.S., " Electrorheological application of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites", *Diamond & Related Materials*, 14: 766-769 (2005).
11. Cho, M.S., Choi, H.J. and Jhon, M.S., " Shear stress analysis of a semiconducting polymer based electrorheological fluid system", *Polymer*, 46: 11484-11488 (2005).

12. Winslow, W. M., "Induced Vibration Suspension", *Journal of Applied Physics*, 20: 1137-1140 (1947).
13. Block, H. and Kelly, J.P., "Electro-rheology" *J. Phys. D:Appl. Phys*, 21(12): 1661-1677 (1988).
14. Block, H., Kelley J.P., UK Patent 2170510 (1985).
15. Burville, R., De, Jozefowicz, M., Yu, L.T., Perichan, J. and Buvet, R., "Electrochemical Chals Using Protolytic organic semiconductors", *Electrochimica Acta*, 13: 1451-1458 (1968).
16. Kaiser, B.A., "Systematic Conductivity Behavior in Conducting polymers: Effects of Heterogeneous Disorder", *Advanced Materials*, 13: 12-13 (2001).
17. Cha, S. K., "1 Elektropolimerization rates of polythiophene/polypyrrolle composite polymer with some dopant ions", *J, Polym. Sci: Part B, Polym Phys.*, 35: 165-172 (1987).
18. Oyhenart, L., Vigneras, V., Demontoux, F. and Parneix, J.P., "A three-dimensional planar photonic crystal using conducting polymers", *Microwave and Optical Technology letters*, 44(5): 460-463 (2005).
19. Seanor, D.A., "Electrical properties of polymers", *Academic Press Inc.*, New York, USA 32(3): 145-149 (1982).
20. Mazeikene, R. And Malinauskas, A., "Doping of polyaniline by some redox active organic anions", *Euro. Polym. J.*, 36: 1347-1353 (2000)
21. Cowie, J.M.G., "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Second Edition", *Chapman and Hall*, New York, USA, 410-420 (1991).
22. Jelle, B.P., Hagen, G. and Nodland, S., "Transmission spectra of an electrochromic window consisting of polyaniline, prussian blue and tungsten oxide", *Electrochim. Acta.*, 38: 1497-1500 (1993).
23. Fahlman, M., Salaneck, W. R., "Surfaces And Interfaces in Polymer-Based Electronics" *Surface Science*, 500: 904-922 (2002).
24. Tegethoff, W., "Calcium Carbonate - A modern Resource", Calcium Carbonate, *Birkhäuser Verlag*, Berlin, P:165, P:244, (2001).
25. Sarı, B., "Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, bazı kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 12-15 (1998).

26. Toshima, N., and Hara, S., "Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers", *Prog. Polym. Sci.*, 20: 155-183 (1995).
27. Machida, S., Miyata, S. And Techagumpuch, A., "Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole", *Synth. Met.*, 31: 311-318 (1989).
28. Syed, A. A. And Dinesan, M. K., "Polyaniline - a novel polymeric material", *Talanta*, 38(8): 815-837 (1991).
29. Galal, A., Lewis, E. T., Ataman, O. Y., Zimmer, H., Jr. And Mark H. B., "Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and furan ring", *J. Polym. Sci: Part A, Polym. Chem.*, 27: 1891-1896 (1989).
30. Eckard, A.D., Ledwith, A. and Sherrington, D.C., "Cationic polymerization of indene", *Donan Laboratories, University of Liverpool*, 444 - 451 (1971).
31. H. J. Prosser and R. N. Young, "Cationic polymerization of indene and acenaphthylene", *Eur. Polym. J.*, 11: 403 (1975).
32. Akbulut, U., Eren. S. and L. K. Toppare., "Electroinitiated Cationic Polymerization of Indene", *J. Macromol. Sci-Chem.*, 21(23): 335-342 (1984).
33. G.S. Whitby, M. Katz, "The Chemistry of Cationic Polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, 50:1160, (1928).
34. N. A. Hung, H. Cheradame, P. Sigwalt, "Cationic Copolymerization of Indene", *Eur. Polym. J.*, 9:385, (1973).
35. Thomas, L., Tradi, M., Polton, A. and Sigwalt P., "Living Cationic Polymerization of Indene 2. Polymerization Initiated with Cumyl Chloride/Titanium Tetrachloride and Cumyl Chloride/n-Butoxytrichlorotitanium Initiating Systems", *Macromolecules*, 26 (16): 4075-4082 (1993).
36. Kanaoka, S., Ikeda, N., Tanaka, A., Yamaoka, H. And Higashimura, T. "Cationic Copolymerization of Indene with Styrene Derivatives: Synthesis of Random Copolymers of Indene with High Molecular Weight", *Journal of Polymer Science:Part A: polymer Chemistry*, 40: 2449-2457 (2002).
37. Y. Kikuchi, H. Fukunda, "Electrochemical polymerization of indene", *J. Polym. Sci., Part A.*, 11: 2709 (1973).
38. Kulich, D. M., Kelly, P. D., Pace, J. E., "Electrochemical polymerization of indene", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1: 338 (1985).

39. Makela, K. K., "Characterisation And Performance of Electrorheological Fluids Based On Pine Oils", *VTT Publications*, Finland, 15 (1999).
40. Winslow, W.. M., "Methods And Means For Transmitting Electrical Impulses Into Mechanical Force" *U.S. Pat.* no: 2417850 (1947).
41. Winslow, W.. M., "Field Controlled Hydraulic Device" *U.S. Pat.* no: 2661596, (1953).
42. Winslow, W.. M., ""Field response Force Transmitting Compositions", *U.S., Pat.* no: 3047507, (1962).
43. Plockharski, j., Drabik, H., Wycislik, H., Ciach, T., "Electrorheological Properties of Polyphenylene Suspensions", *Synthetic Metals*, 88: 139-145 (1997).
44. Rejon, L., Castaneda-Aranda, I., Manero, O., "Rheological Behaviour of Electrorheological Fluids: Effect of The Dielectric Properties of Liquid Phase", *Colloids And Surfaces*, 182: 93-107 (2001).
45. Lee, H. J., Chin, B. D., Yang, S. M., Park, o. O., "Surfactant Effect on the Stability and Electrorheological Properties of Polyaniline Particle Suspensions", *Journal of Colloid And Interface Science*, 206: 424-438 (1998).
46. Stangroom, J.E., "Electrorheological fluids" *Phys. Techn.*, 14(6): 290-296 (1983).
47. Gao, Z.W., Zhao, X.P., "Guest-controlling effects on ER behaviors of β -cyclodextrin polymer", *Journal of Colloid and Interface Science*, 289: 56-62 (2005).
48. Yilmaz, H., Değirmenci, M. and Ünal, H.İ., "Electrorheological properties of PMMA-b-PSt copolymer suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 293: 489-495 (2006).
49. Hao, Tion, Kawai, Akiko and Ikazaki, Fumikazu, "Mechanism of the Electrorheological Effect: Evidence from the conductive, Dielectric and Surface Choacteristics of Water-free Electrorheological fluids", *Langmuir*, 14: 1256-1262 (1998).
50. Di, K., Yang, X. and Li, C., "Electrorheological behavior of copper phthalocyanine-doped mesoporous TiO₂ suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 294: 499-503 (2006).
51. Otsubo, Yasufumi, Sekine, Masahiro and Katayamd Shingo "Effect of Adsorbed Water on the Electrorheology of silied suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 50: 324–330 (1992).

52. Gehin, C., Persello, J., Charraut, D. And Cabace, B., "Electrorheological properties and microstructure of silica suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 273: 658-667 (2004).
53. Şahin, D., Sarı, B. And Ünal, H.İ., "An Investigation of Some Parameters on Electrorheological Properties of Polypyrrole Suspensions", *Turk J. Chem.*, 26: 113-124 (2002).
54. Liu, Z., Lin, Y., Wen, X., and Su, Q., "Preparation and electrorheological properties of polyquin(2,3-b)acridine-12, 14(5,7)dione-based suspensions", *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 264:55–60 (2005).
55. Hao, Tian, "Electrorheological suspensions" *Advances in Colloid and Interface Science*, 97: 1–35 (2002).
56. Choi, H.J., Kim, T.W., Cho, M.S., Kim, S.G. and Jhon M.S., "Electrorheological Characterization of Polyaniline Dispersions", *Eur. Polym.J.*, 33: 699-703 (1997).
57. Lengalova, A., Pavlinek, V., Saha, P., Quadrat, O., Stejskal, J., "The Effect Of Dispersed Particle Size And Shape On The Electrorheological Behaviour of Suspensions", *Colloids And Surfaces*, 227: 1-8 (2003).
58. Lengalova, A., Pavlinek, V., Saha, P., Quadrat, O., Kitano, T., Stejskal, J., "Influence Of Particle Concentration On The Electrorheological Efficiency Of Polyaniline Suspensions", *European Polymer Journal*, 39: 641-645 (2003).
59. Noresson, V., Ohlson, N.G. and Nilsson M., "Design of electrorheological dampers by means of finite element analysis: theory and applications", *Materials and Design*, 23: 361-369 (2002).
60. Yeh, J.Y., Chen, L.W. and Wang, C.C., "Dynamic stability of a sandwich beam with a constrained layer and electrorheological fluid core", *Composite Structures*, 64: 47-54 (2004).
61. Yeh, Z.F., Shih, Y.S., "Critical load, dynamic characteristics and parametric instability of electrorheological material-based adaptive beams", *Computers and Structures*, 83: 2162-2174 (2005).
62. Choi, S.B., Cheong, C.C., Jung, J.M. and Choi, Y.T., "Position control of an Valve-cylinder system via Neural Network controller", *Mechatronics*, 7: 37-52 (1997).
63. Dlodlo, Z.B., Brookfield, D.J., "Compensator-based positioncontrol of an Electrorheological actuator", *Mechatronics*, 9: 895-917 (1999).

64. Xu, Y., Qu, W.L. and Ko, J.M., "Seismic response control of frame structures Using magnetorheological/electrorheological dampers", *Earthquake Engng Struct. Dyn.*, 29: 557-575 (2000).
65. Bar-Cohen, Y., "Biologically Inspired Robots as Artificial Inspectors", *Proceedings of the SPIE Smart Structures and Materials Symposium, NDE Conference, San Diego*, CA, 4702-4705, (2002).
66. Kennedy, J.P., Midha, S. And Keszler, B., "Living Carbocationic polymerization. 55. Living Polymerization of Indene", *Macromolecules*, 26: 424-428 (1993).
67. Mano E.B., Calafate B.A.L., "Electroinitiated Polymerization of Indene and Acenaphthylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19 : 3325-3331 (1981).
68. Hahn , S.F., Hillmyer M.A., "High Glass Transition Temperature Pololefins Obtained by the Catalytic Hydrogenation of Polyindene", *Macromolecules*, 36: 7-76 (2003).
69. Tau, W.Y., Wen, W. And Sheng, P. "Electrorheological fluids using bi-dispersed particles", *Physica B*, 279 : 171-173 (2000).
70. Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H. And Kurauchi, T., "Electro-rheological properties of suspension of carbonaceous particles", *Journal of Material Science Letters*, 14 : 623-625 (1995).
71. Yavuz, M., Ünal, H. İ., "Synthesis, Characterization, and Partial Hdrolysis of Polyisoprene-co-Poly(tert-butyl methacrylate) and Elevtrorheological Properties of Its Suspensions", *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 1822-1833 (2004).
72. Thomas, L., Polton, A., Tradi, M. and Sigwalt P., "Living Cationic Polymerization of Indene. 1. Polymerization Initiated with Cumyl Methyl Ether/Titanium Tetrachloride and Cumyl Methyl Ether /n-Butoxytrichlorotitanium Initiating Systems", *Macromolecules*, 25: 5886-5892 (1992).
73. Road. A., "Magnetic Susceptibility Balance; Instruction Manuel", Christian Scientific Equepment Ltd, *East Gateshead Industrial Estate*, U.K., No:6232, 8, (1993).
74. Tsunogae Y., Majorous I., and Kennedy J.P., "Living CarbocationicPolymerization . Ll. Living Carbocationic Copolymerization Indene Random Copolymerization of Indene p- Methylstyrene. 1. Demonstration of The Living and Random Copolymerization of Indene and p-Methylenestyrene", *Appl. Chem. A*, 30: 253-267 (1993).

75. Gök, A., Sarı, B. And Talu, M., “Synthesis and Characterization of Novel Polyfuran/Poly(2-iodoaniline) Conducting Composite”, *Journal of Applied Polymer Science*, 89: 2823-2830 (2003).
76. Yanju, L., Hejun, D., Dianfu, W., “ER Fluid Based on İnorganic Polymer Blend Particles And Its Adaptive Viscoelastic Properties”, *Colloid And Surfaces*, 189: 203-210 (2001).
77. Yılmaz, H., Ünal, H. İ., Yavuz, M., Arık, H., “Diyatomit ve Diyatomit/Poliakrilonitril Kompozitlerinden Hazırlanan Süspansiyonların Elektroeolojik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16 (3): 473-482 (2003).
78. Ünal, H. İ., Yılmaz, H., “Electrorheological properties of poly(lithium-2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid) suspensions”, *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 1106-1112 (2002).
79. Yılmaz, H., Ünal, H.İ., Yavuz, M. and Arık H., “Sepilyolit Süspansiyonların elektroeolojik özelliklerinin incelenmesi”, *G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14: 999-1009 (2003).
80. Ying, Z. G., Zhu, Z. Q., “A Stochastic Optimal semiactive Control Strategy for ER/MR Dampers” *Journal of Sound Vib.*, 259 (1): 45-62 (2003).
81. Yavuz, M., Unal, H. İ., Yıldırım, Y., “Electrorheological Properties of Suspensions Prepared From Polystyrene-block-Polyisoprene Copolymer”, *Turk Journal of Chemistry*, 25: 1-14 (2001).
82. Yılmaz, H., Ünal, H. İ., Yavuz, M., “An İ Investigation of Electrorheological Properties of Calcium Carbonate Suspensions in Silicone Oil”, *Colloid Journal*, 67 (2): 268-273 (2005).
83. Ünal, H. İ., Yavuz, M., Yılmaz, H., “Sepiyolit Süspansiyonların Elektroeolojik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14 (3): 999-1007 (2001).
84. Yavuz, M., Ünal, H. İ., “Electrorheological Properties of Suspensions Prepared from Poly(Li-tert-butyl methacrylate) Ionomer”, *Turk Journal of Chemistry*, 28, 587-601 (2004).
85. Choi, U. S., Ahn, B. G., “Electrorheology of Cellulose Phosphate Ester Suspension As A New Anhydrous ER Fluid”, *Colloids And Surfaces*, 168: 71-77 (2000).
86. Choi, U. S., Ko, Y. G., Kim J. Y., “Electrorheological Performance of Chitosan Phosphate Suspension”, *Polymer Journal*, 32: 501-507 (2000).

87. Yang, J., Ferreira, J.M.F., Weng, W. And Tang, Y., "Sol- Gel Preparation and Electrorheological Activity of SiO₂-TiO₂ Composite Powders", *Journal of Colloid and Interface Science*, 195: 59-65 (1997).
88. Tanaka, K., Oiwa, Y., Akiyama, R., Kubono A., "Shear Thinning and Electro-Rheological Effect for Neat Liquid Crystalline Polysiloxane in the Vicinity of Isotropic-Liquid Crystalline Phase Transition", *Polymer Journal*, 30 (3): 171-176 (1998).
89. Otsubo, Y. and Edamure K., "Electric effects on the rheology of insulating oils in electrodes with flocked fabric", *Rheol. Acta*, 38: 137-144 (1999).
90. Chiang Y. C. and Jamieson A. M., "Electrorheological determination of the Leslie viscosity coefficient (η_2) of a main-chain liquid crystal polymer in a nematic solvent" *Rheol. Acta*, 38: 268–273 (1999).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SARIKAYA, Şeyma
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24. 06. 1981 Malatya
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 211 00 79
 e-mail : seymasarikaya@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	G.Ü./Kimya Bölümü	2007
Tezsiz Yüksek Lisans	G.Ü./Kimya Öğretmenliği	2005
Lisans	G.Ü./Kimya Bölümü	2003
Ortaöğrenim	Bafra Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006–2007	Sınav Dergisi Dersanesi	Kimya öğretmenliği
2005–2006	TÜBİTAK/ATAL	Kimyager
2004–2005	G.Ü./Kimya Bölümü	Sözleşmeli Arş.Gör.

Yabancı Dil

İngilizce