



**SEPIYOLİT/POLİDİMETİLSİLOKSAN DİSPERSİYONLARIN ELEKTRİK
ALAN İNDÜKLENMİŞ REOLOJİK DAVRANIŞLARI ÜZERİNE DAĞILAN
FAZ HAZIRLAMA YÖNTEMİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Ceylan ÇALIŞIR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EKİM 2024

ETİK BEYAN

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

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

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

Ceylan ÇALIŞIR

17/10/2024

SEPIYOLİT/POLİDİMETİLSİLOKSAN DİSPERSİYONLARIN ELEKTRİK ALAN
İNDÜKLENMİŞ REOLOJİK DAVRANIŞLARI ÜZERİNE DAĞILAN FAZ
HAZIRLAMA YÖNTEMİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ceylan ÇALIŞIR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2024

ÖZET

Bu çalışmada, elektoreolojik (ER) akışkan olarak poli(dimetilsiloksan) (silikon yağı, SO) içinde dağıtılmış anizotropik yapıli sepiyolit dispersiyonun elektrik alan indüklenmiş reolojik davranışları üzerine dağılan faza uygulanan mekanik öğütme ve liyofilizasyon gibi basit yaklaşımların etkisinin incelenmesi ve en etkili yöntemin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle Eskişehir-Sivrihisar yöresine ait ham sepiyolit havanda öğütölmüş, saf su ile ön yıkamadan geçirilmiş (Sep) ve ardından ılımlı asidik koşullar sağlanarak yapısında bulunan safsızlıklar uzaklaştırılmıştır (A-Sep). A-Sep öncelikle liyofilize edilmiş (LA-Sep) ardından bilyalı değirmende öğütölmüştür (GLA-Sep). İşlem görmüş sepiyolit örnekleri FTIR, SEM, XRD, BET ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir. Asit ile işlem sonrası, sepiyolitın kristal ve fiber yapısının korunarak yapısındaki baskın dolomit safsızlığının büyük ölçüde uzaklaştırıldığı ortaya çıkarılmıştır. Liyofilizasyon sonrası A-Sep’ de fiber kümelerinin etkin bir şekilde ayrıldığı ve özgül yüzey alanının belirgin bir şekilde arttığı, öğütme sonrasında ise fiber yapının bozularak tanecikli yapıya dönüşürken özgül yüzey alanının azaldığı tespit edilmiştir. Bir seri kütlece yüzde derişimde (% 2,5-10,0) Sep, A-Sep, LA-Sep ve GLA-Sep örneklerin SO’da dağıtılmasıyla dispersiyonları hazırlanmış ve çeşitli elektrik alan altında akış eğrileri belirlenmiştir. Elektrik alan ve derişim artışı ile dispersiyonların akma gerilimlerinde ve viskozitelerinde artışlar gözlenmiştir. Kütlece %10,0 derişimde, en yüksek ve en düşük akma gerilimine sırasıyla LA-Sep/SO ve GLA-Sep/SO dispersiyonunda ulaşılmıştır. Sonuç olarak, tek boyutlu nanoyapı esaslı ER akışkanlar üzerine gelecekte yapılacak çalışmalarda daha iyi ER performans elde etmek için dağıtılan faza öğütme ve liyofilizasyon gibi basit yaklaşımların etkisinin de dikkate alınması gerektiği önerilmektedir.

Bilim Kodu : 20107
Anahtar Kelimeler : Sepiyolit, anizotropik yapılar, liyofilizasyon, elektoreolojik akışkanlar, reoloji
Sayfa Adedi : 73
Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Özlem EROL

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DISPERSED PHASE PREPARATION
METHODS ON THE INDUCED ELECTRIC FIELD RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF
THE SEPIOLITE/POLYDIMETHYLSILOXANE DISPERSIONS

(M. Sc. Thesis)

Ceylan ÇALIŞIR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2024

ABSTRACT

In this study, it was aimed to investigate the effect of simple approaches applied to the dispersed phase, such as mechanical grinding and lyophilization, on the electric field-induced rheological behaviors of dispersion of anisotropic structured sepiolite dispersed in poly(dimethylsiloxane) (silicon oil, SO) as an electrorheological (ER) fluid and to determine the most effective method. For this purpose, firstly, raw sepiolite from the Eskişehir-Sivrihisar region was ground in a mortar, pre-washed with pure water (Sep), and then the impurities in its structure were removed by providing moderate acidic conditions (A-Sep). The A-Sep was first lyophilized (LA-Sep) and then ground in a ball mill (GLA-Sep). The treated sepiolite samples were characterized by FTIR, SEM, XRD, BET, and TGA analysis. It was revealed that after acid treatment, the crystal and fiber structure of sepiolite was preserved, and the dominant dolomite impurity in its structure was almost removed. After lyophilization, the fiber bundles in A-Sep were effectively separated and the specific surface area was increased significantly, while after ball-milling, the surface area decreased as the fiber structure was broken and turned into a granular structure. The dispersions of Sep, A-Sep, LA-Sep, and GLA-Sep samples dispersed in SO were prepared at a series of mass percentage concentrations (2.5-10.0 wt.%), and their flow curves under various electric field were determined. The yield stresses and viscosities of the dispersions were increased with increasing the electric field and concentration. The highest and lowest yield stress was reached in LA-Sep/SO and GLA-Sep/SO dispersion at a constant 10.0 wt.%, respectively. In addition, the electric field-induced viscoelastic properties of the LA-Sep/SO dispersion were determined. As a result, it is suggested that in future studies on 1D nanostructure-based ER fluids, the effect of simple approaches such as dispersed phase grinding and lyophilization should also be taken into account in order to obtain better ER performance.

Science Code : 20107

Key Words : Sepiolite, anisotropic structures, lyophilization, electrorheological fluids, rheology

Page Number : 73

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Özlem EROL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezim süresince bana yol gösteren, iyi bir çalışma ortamı sağlayan ve her zaman desteğini hissettiğim değerli Hocam Dr. Öğr. Üyesi Özlem EROL' a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım kıymetli Hocalarım Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL, Prof. Dr. Bekir SARI, Prof. Dr. Halit ARSLAN ve Prof. Dr. Gökçen DEMİREL' e deneylerimi gerçekleştirmem sırasında laboratuvar olanaklarını kullanma fırsatı verdikleri ve her zaman destekleyici yaklaşımlarda bulundukları için saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

ERİ Madencilik A.Ş. firmasına sağladıkları sepiyolit örnekleri için teşekkür ederim.

Çalışmalarında laboratuvarımızı paylaştığım tüm laboratuvar arkadaşlarıma ve Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Görevlilerine desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Kimya Bölümünü seçmemde ve eğitimim sürecince benden maddi manevi desteğini esirgemeyen amcam Şefik ÇALIŞKAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen değerli eşim Ali Çağatay ÇALIŞIR' a ve benim kimi zaman oyunlarından ve tatilinden feragat eden en değerlilerim kızlarım Hande Çağla ÇALIŞIR ve Ayla Derin ÇALIŞIR' a, tezim boyunca bana moral ve güç veren kıymetli arkadaşlarım Melis ALTUNDAL, Duygu ÖZKAN ve Berçem ÖZTANRIKULU' na, canım kardeşim Baki ÇALIŞKAN ve beni büyüten, topluma faydalı bir birey olmanın önemini aşıl原因an annem ve babama en derin şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Sepiyolit Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.1.Sepiyolitın yapısal ve morfolojik özellikleri	3
2.1.2. Sepiyolitın fizikokimyasal özellikleri.....	7
2.1.3. Sepiyoliti iyileştirme yöntemleri	9
2.2. Elektoreolojik Akışkanlar	12
2.2.1. Katkı maddeleri	14
2.2.2. Sürekli faz.....	14
2.2.3. Dağıtılan faz	14
2.1.4. ER akışkanlarda akışkan modelleri	19
2.3. Literatür Boşluğu	21
3. DENEYSEL KISIM	23
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.2. İşlem Görmüş Sepiyolit Örneklerin Hazırlanması	23
3.2.1. Saflaştırma	23
3.2.2. Liyofilizasyon.....	24

	Sayfa
3.2.3. Bilyalı değirmende öğütme	24
3.3. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler	24
3.3.1. Vakum etüvü.....	24
3.3.2. Liyofilizatör	25
3.3.3. Bilyalı değirmen	25
3.3.4. Hafifletilmiş toplam yansıtma Fourier dönüşümlü kızılötesi (ATR-FTIR) spektrometresi	25
3.3.5. X-ışını kırınımı (XRD)	26
3.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	26
3.3.8. Termogravimetrik analiz (TGA)	27
3.3.9. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ve gözenek dağılımı ölçümü.....	27
3.3.10. Dielektrik analizörü	29
3.3.11. Reometre.....	30
3.4. Dispersiyonların hazırlanması.....	31
3.5. Çökeltme kararlılığı tayini.....	31
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	33
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	33
4.1.1. ATR-FTIR spektrometresi analizi sonuçları	33
4.1.2. XRD analizi sonuçları	35
4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonuçları	37
4.1.3. Isıl analiz sonuçları	39
4.1.4. BET analizi sonuçları	40
4.2. Dielektrik Spektrumu Analizi Sonuçları	42
4.3. Çökeltme Kararlılığı Sonuçları.....	44
4.4. Elektoreolojik Ölçüm Sonuçları	47

Sayfa

4.4.1. ER akışkanda dağılan faza uygulanan işlemlerin akış davranışları üzerine etkisi	47
4.4.2. ER akışkanda derişimin akış davranışı üzerine etkisi	52
4.4.3. Elektrik alan kuvvetine tepki sürelerinin belirlenmesi	54
4.4.4. Kayma geriliminin elastik modül üzerine etkisi	55
4.4.5. Frekansın elastik ve viskoz modüller üzerine etkisi	56
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	73

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. β -sepiyolit fiziksel özellikleri	4
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	23



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Sepiyolitin şematik yapısı.....	4
Şekil 2.2. Elektrik alan yokluğunda ve elektrik alan varlığında elektoreolojik akışkan davranışı.....	13
Şekil 3.2. Gözenekli katılarda gözlenen adsorpsiyon izotermi tipleri	27
Şekil 4.1. Ham-Sep, Sep, A-Sep, LA-Sep ve GLA-Sep örneklerinin ATR-FTIR spektrumları	34
Şekil 4.2. Örneklerin XRD kırınım desenleri	35
Şekil 4.3. (a) Sep, (b) A-Sep, (c) LA-Sep ve (d) GLA-Sep örneklerin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.4. (a) Sep ve (b) A-Sep örneklerin TGA termogramları.....	39
Şekil 4.5. Sep, A-Sep, LA-Sep ve GLA-Sep örneklerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	40
Şekil 4.6. (a) Sep/SO, (b) A-Sep/SO, (c) LA-Sep/SO ve (d) GLA-Sep/SO için dielektrik spektrumları.....	43
Şekil 4.7. (a) Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO, GLA-Sep/SO dispersiyonların sabit derişimde (%10,0) zamanla çökelmeme oranı yüzdesi değişimi ve (b) %2,5, %5, %7,5 ve %10,0 derişimdeki LA-Sep/SO dispersiyonların zamanla çökelmeme oranı yüzdesi değişimi	45
Şekil 4.8. (a) Sabit derişimde (%10,0) Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO, GLA-Sep/SO dispersiyonlarının başlangıç ve 25. gün sonunda görsel fotoğrafı ve (b) %2,5, %5,0, %7,5, %10,0 derişimlerdeki LA-Sep/SO dispersiyonlarının başlangıç ve 25. gün sonundaki görsel fotoğrafı	45
Şekil.4.9. Uygulanan farklı elektrik alan altında Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO ve GLA-Sep/SO için kayma gerilimi üzerine kayma hızının etkisi (%10,0)	49
Şekil.4.10. Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO ve GLA-Sep/SO için akma geriliminin uygulanan elektrik alan kuvveti ile değişimi (%10,0,E=2,5 kV/mm)	50
Şekil.4.11. Uygulanan çeşitli elektrik alanları altında çeşitli derişimlerde LA-Sep/SO için viskozite ve kayma gerilimi üzerine kayma hızının etkisi (%2,5-%7,5)	53
Şekil 4.12. Çeşitli derişimlerdeki LA-Sep/SO için akma geriliminin uygulanan elektrik alan kuvveti ile değişimi (%2,5-%10,0)	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. LA-Sep/SO dispersiyonun elektrik alan kapalı ve açık (artan elektrik alan değerlerinde) durumlarda zamana bağlı ER tepkileri. (Kayma hızı = 1 s^{-1})	55
Şekil 4.14. (a) Sep/SO ve (b) LA-Sep/SO dispersiyonları için çeşitli elektrik alan kuvvetleri altında kayma gerilimi ile elastik modülün (G') değişimleri	56
Şekil 4.15. (a) Sep/SO ve (b) LA-Sep/SO dispersiyonları için elastik (G') ve viskoz (G'') modüllerin frekansla değişimi	57



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
ω	Açısal frekans
f	Frekans
A	Elektrot yüzey alanı
C_p	Kapasitans
R_p	Direnç
d	Yoğunluk
G'	Elastiklik modülü
G''	Viskoz modülü
Hz	Hertz
I	Akım
R_p	Direnç
ϵ^*	Karmaşık dielektrik geçirgenlik
ϵ''	Dielektrik kaybı
ϵ'	Dielektrik sabiti
ϵ_0	Boşluğun dielektrik sabiti
ϵ_r	Bağıl dielektrik sabiti
λ	Işın dalga boyu
$\dot{\gamma}$	Kayma hızı
τ	Kayma gerilimi
τ_k	Kritik kayma gerilimi
η	Viskozite
τ_{sy}	Statik akma gerilimi
τ_y	Akma gerilimi
σ	İletkenlik

Kısaltmalar**Açıklamalar**

1D	Tek boyutlu
ATR-FTIR	Geciktirilmiş toplam yansıtma fourier transform infrared spektrometresi
CCJ	Cho-Choi-Jhon
CEC	Katyon değişim kapasitesi
E	Elektrik alan kuvveti
ER	Elektroreoloji
LCR	İndüktans, kapasitans ve direnç
LVEB	Lineer viskoelastik bölge
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SO	Silikon yağı
TGA	Termogravimetrik analiz
TOT	Tetrahedral oktahedral tetrahedral
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji üzerinde önemli bir yeri olan akıllı malzemeler, sıcaklık, ışık, ortamın pH'sı, kimyasal, ultrasonik dalga, basınç, elektrik veya manyetik alan gibi belirli harici uyarıcıların etkisiyle şekilleri, boyutları, mekanik ve reolojik özellikleri, renkleri gibi bir veya daha fazla özelliği tersinir ve kontrollü olarak değiştiren malzemelerdir [1-3]. Bu özellikleri ile biyomedikal cihazlarda [4], doku mühendisliği ve ilaç taşıyıcı sistemlerde [5], titreşim sönümleyen sistemlerde, elektronikte [6] ve sensörlerde [7] kullanım yeri bulmuştur. Elektoreolojik (ER) akışkanlar akıllı malzemeler olarak değerlendirilirler. ER akışkanlar, bir yalıtkan dispersiyon ortamında dağıtılmış polarize olabilen dağıtılmış fazdan oluşan elektrik alan kuvveti ile kontrollü ve tersinir ve hızlı olarak reolojik özelliklerini değiştirebilen sistemlerdir [8]. Bu özellikleri ER akışkanlar ya da ER olgu, damperler ve valfler [9], yumuşak robotik sistemler [4], mikroakışkanlar [10], sensörler ve tıpta [11] potansiyel uygulama alanı bulmuştur.

Uygulamada ER akışkanlarda karşılaşılan ve üstesinden gelinmesi gereken zorluklar, belirgin bir ER performans elde etmek için genellikle yüksek derişimlerde (kütlece %10'dan daha yüksek) dispersiyonlara ihtiyaç duyulması ve bunun da maliyeti arttırması, yüksek elektrik alan uygulaması gerektirmesi, düşük dispersiyon kararlılığı göstermesi ve çökelme problemleri olarak sıralanabilir. Bu nedenle ER akışkanların uygulamada gücünü ve tersinirliğini bir yandan korurken diğer taraftan dağıtıcı ortamın derişimini azaltacak yolların tespit edilmesi faydalı olacaktır. Bu amaçla, düşük derişimlerinde yüksek ER tepki gösteren ER aktif malzeme içeren ER akışkanları araştırmak son zamanlarda hedeflenmektedir.

ER akışkanlarda dağıtıcı ortam olarak sentetik ve doğal yağlar kullanılmaktadır. Sentetik olanlar içinde poli(dimetilsiloksan)lar ya da silikon yağına (SO), çeşitli viskozitelerde ulaşılabilir, kimyasal, elektriksel ve ısıl kararlılığının yüksek ve düşük dielektrik geçirgenliğe sahip olması gibi sebeplerle ER akışkanlarda dağıtıcı ortam olarak sıklıkla başvurulmaktadır [12].

ER akışkanlarda dağıtıcı ortam yanında asıl dağıtılan faz ER tepkide önemli rol oynamaktadır. ER aktif tanecik olarak inorganik malzemelerden iletken polimerlere, biyopolimerlerden poli(iyonik sıvılara) kadar geniş yelpazede çeşitli kimyasal yapılarda polarize olabilen nano/mikrotanecikler kullanılmaktadır [8, 13].

ER aktif taneciklerin boyutu ve morfolojisini değiştirerek ER akışkanın hem elektrik alana tepkisini hem de dispersiyon kararlılığını geliştirmek mümkün olabilir. Özellikle yüksek boy-en oranına sahip anizotropik tek-boyutlu (1D) nanoyapılar hem yüksek akma gerilimi hem de çökelme kararlılığını arttırmada ER aktif madde olarak başvuran malzemelerdendir [14]. Tanecik geometrisi yanında tanecik gözenekliliği ve yüzey alanının yüksek olduğu yapılar daha düşük tanecik derişimlerinde yüksek ER performansa ve dispersiyon kararlılığına ulaşmada ve malzeme maliyeti düşürmede faydalı olabilir [15, 16].

Bu anlamda killer doğada bol bulunan, evre dostu, ucuz ve çeşitli geometrilerde ve morfolojilerde kolaylıkla ulaşılabilir kendilerine has özelliklere sahip malzemelerdir. Killer arasında 1D' li morfolojisi, yüksek boy-en oranı, geniş yüzey alanı nedeniyle sepiyolit dikkat çeken bir malzemedir. Fakat bu üstün özelliklerinden en iyi verimle yararlanmak için sıkıca bağlı olan sepiyolit lif demetlerini sepiyolit kristal yapısını ve lif uzunluğunu bozmadan serbest lifler haline getirmek uygulama alanında avantajlar sağlayacaktır [2].

Literatürde sepiyolit esaslı malzemelerin ER akışkanlarda kullanılmasına yönelik çalışmalar sınırlı sayıdadır. Var olan çalışmalarda sepiyolit farklı derişimlerdeki dispersiyonlarının ER tepkileri, kompozit hazırlanmasının ER performansa etkisi gibi araştırmalar rapor edilmiştir [17-20]. Fakat, bu çalışmalarda ticari olarak temin edilen sepiyolite ER akışkan hazırlanmadan önce herhangi bir işlem uygulanmamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında, temin edilen ham sepiyolite, ılımlı asidik koşullarda saflaştırma, liyofilizasyon ya da dondurarak kurutma ve bilyalı değirmende öğütme işlemleri ER dispersiyonu hazırlanmadan önce uygulanmıştır. Böylece, etkin sepiyolit liflerinin basit işlemler ile serbest hale getirilmesi ve gözenekliliğinin geliştirilmesi sağlanarak hem daha yüksek ER etki hem de kolloidal olarak daha kararlı dispersiyon sistemine ulaşmada hangi yöntemin sepiyolit taneciklerine uygulanması gerektiğinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Sepiyolit Hakkında Genel Bilgiler

2.1.1. Sepiyolit yapısı ve morfolojik özellikleri

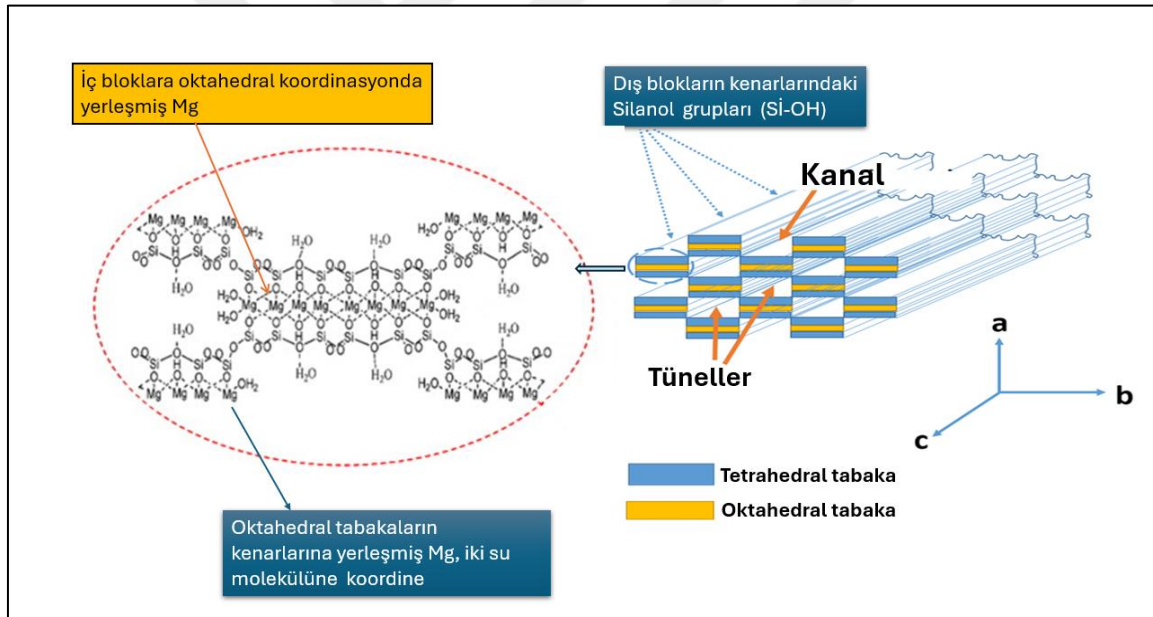
Sepiyolit, yarı kurak iklim koşulları altında yüzeye yakın acı veya tuzlu suların çökmesiyle iğnemi veya şeritler şeklinde kristalleşen hidratlı bir magnezyum silikat olup fillosilikat (tabaklı silikatlar) grubuna dahil olan doğal tek boyutlu (1D) kil mineralidir. 18. yüzyılın ortalarında E.F. Glocker tarafından “sepiyolit” minerolojik anlamda ilk kez tanımlanmış olup, yunanca “mürekkep balığı” anlamındaki “sepion” kelimesinden türetilmiştir. Bu mineralin yoğunluğuna ithafen Almancada denizköpüğü anlamına gelen “Meerschaum” olarak isimlendirilen türü yaygın olarak lüle taşı olarak da bilinir [21].

Ticari olarak sepiyolit, lüle taşı (α -sepiyolit) ve sepiyolitik kil (β -sepiyolit) olmak üzere iki farklı yapıda sınıflandırılmaktadır [22]. Lüle taşı, amorf, hafif, yumuşak, yoğun ve yumrular halinde olup kolay işlenebilmesi nedeniyle süs ve takı eşyaları, biblo, pipo gibi eşyaların yapımında kullanılmaktadır. Türkiye’de özellikle Eskişehir ve Konya illeri civarında rastlanmaktadır. Diğer taraftan, sepiyolitik kil aynı zamanda katmanlı sepiyolit, sanayi sepiyoliti, sedimanter sepiyolit ya da tabakalı sepiyolit olarak da bilinmekte olup küçük, yassı ve lifsi tanecikler halinde bulunur ve ülkemizde Eskişehir-Sivrihisar ve Mihalıççık Yunus Emre yörelerinde, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta illeri civarında geniş rezervlere sahiptir [23]. β -sepiyolit genel fiziksel özellikleri ise Çizelge 2.1.’de listelenmiştir.

Sepiyolit, $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülü olan mikrolifli bir morfolojiye sahip 2:1 tabakalı hidratize magnezyum silikattır ve yapısı Şekil 2.1.1’de gösterilmiştir [24]. Yapısında fiber yönünde (c-ekseni) uzanan bloklar ve boşluklar (tüneller) birbirini takip etmektedir. Her yapısal blok iki tetrahedral silika tabakasından ve magnezyum içeren merkezi bir oktahedral tabakadan oluşmaktadır. Silika tabakalarının süreksizliği nedeniyle silanol grupları (Si-OH), silikat parçacıklarının “dış yüzeyinde” bulunurlar [25].

Çizelge 2.1. β -sepiyolit fiziksel özellikleri [23].

Kimyasal formül	$\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Parçacık şekli	İğnemsî, lifli
Görünüm	Kaygan, katı
Renk	Beyaz, krem, kahverengi, pembe, açık sarı
Lif Boyutları	
Uzunluk (μm)	0,2–2,0
Genişlik ($\text{\AA}$)	100–300
Kalınlık ($\text{\AA}$)	50–100
Gözenek Boyutları	
Mikropor Çapı ($\text{\AA}$)	15
Mezopor Yarıçapı ($\text{\AA}$)	15–45
Kanal boyutu ($\text{\AA}$)	$3,7 \times 10,6$
Özgöl ağırlık (g/cm^3)	2–2,5
Sertlik (Mohs'a göre)	2–2,5
Kırılma İndisi	1,5
Kurutma Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	40
Erime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	1400–1450



Şekil 2.1. Sepiyolit şematik yapısı [25, 26]

Sepiyolit yapılarında farklı kimyasal konumlarda bulunan dört çeşit su molekülü vardır:

- Oktahedral tabakaların kenarında Mg^{2+} ya bağlı koordine su (kristal ya da bağlı su) molekülleri.
- Kristal içi tetrahedral tabakadaki oksijen atomları ve diğer su molekülleri ile hidrojen bağı yapmış zeolitik su molekülleri [27].

- (iii) Oktahedral tabakanın merkezinde Mg^{2+} koordinasyonunda yer alan bünye (veya hidroksil) su molekülleri.
- (iv) Mineral yüzeyine adsorbe olmuş fiziksel su molekülleri.

Sepiyolitte yer alan bu su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir. Genellikle $200^{\circ}C$ ' ye kadar adsorbe ve zeolitik su, $250-450^{\circ}C$ arasında bağlı su ve $450-610^{\circ}C$ aralığında koordine su ve hidroksil grupları yapıdan uzaklaştırılır [23, 27, 28].

Sedimanter kökenli kil mineralleri ailesine ait olan sepiyolit kili, morfolojik olarak yaklaşık $1-10\ \mu m$ uzunluğunda ve $0,01\ \mu m$ genişliğinde lif ve çubuk benzeri bir yapıda kristallenirler [29]. Çıkarıldığı bölgeye göre bileşimi ve lif boyutu çeşitlilik gösterebilmektedir. Örneğin İspanya' daki Tagus havzası yataklarından çıkarılan sepiyolit lif uzunluğu mikrometre boyutlarındayken, Finlandiya ve Çin' de çıkartılan sepiyolit lifleri genel olarak çok daha uzundur [30]. Ticari amaçla kullanılan sepiyolit ortalama uzunluğu $5\ \mu m$ ' den kısa liflerden meydana gelir. Maden Tetkik Arama (MTA) Genel Müdürlüğü tarafından sepiyolit üzerine yapılan bir çalışmada, Türkiye' de, özellikle Eskişehir ve Ankara illeri çevresinden çıkartılan sepiyolit örneklerinde lif uzunluğu $2-5\ \mu m$ arasında bulunduğu rapor edilmiştir [31].

Sepiyolit kili, taban oksijen düzlemlerinden birbirine paralel şekilde uzanan iki yönlü sürekli bir tetrahedral $[SiO_4]$ (T) ve süreksiz oktahedral $[MgO_6]$ (O) tabakaların 2:1 katman (TOT) şeklinde bir araya gelmesiyle oluşan kristal yapıya sahiptir. Yapısındaki tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedral tabakalar enine her biri altı silisyum birimi üzerine ters çevrilmiş şekilde, x-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanlar ise oktahedral tabakalara Si-O-Si bağları ile bağlanarak x-ekseni boyunca sürekli ve y-ekseni boyunca sınırlı boyutta (zincir) katmanlı yapı oluştururlar [32]. Oktahedral tabaka, nanometrik boyutlarda yapısal boşlukların (yapısal tüneller) oluşmasına neden olan ters dörtyüzlü düzenlenme nedeniyle süreksiz hale gelir [25]. Bu inversiyon, tetrahedral katmanların her altı biriminde düzenli olarak tekrarlanır. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların yerleşimi sonucunda oluşan 1D lifli yapı, lif demeti boyunca uzanan kendine özgü dikdörtgenimsi boşlukları (tünellerin) oluşturup kesit boyutları yaklaşık olarak $1,06 \times 0,37\ nm$ olarak rapor edilmiştir [33].

Sepiyolit kristal yapısında üç tür aktif adsorpsiyon merkezi mevcuttur [32] .

- (i) Tetrahedral $[\text{SiO}_4]$ tabaka üzerindeki oksijen iyonları (atomları),
- (ii) Yapısal liflerin (şeritlerin) kenarlarındaki Mg^{2+} iyonlarına koordineli su molekülleri,
- (iii) Üçüncü ve ana merkez fiber (*c*-ekseni) eksen boyunda uzanan Si-OH gruplarıdır.

Tetrahedral silika tabaka üzerindeki oksijen atomlarının düşük izomorfik değişim derecesine sahip olmasından dolayı adsorbe türlerle etkileşimi zayıftır. Sepiyolit yapısındaki dış silika tabakalarının süreksizliği nedeniyle sepiyolit dış yüzeyinde yer alan kanalların kenarlarında önemli miktarda yüzey silanol grupları bulunmaktadır [25]. Sepiyolit dış yüzeyindeki bu silanol grupları sepiyolit yüzeyini aktif merkezler haline getirerek çeşitli polar türlerle etkileşimini olanaklı kılar [30]. Benzer şekilde, kristal kusurlarıyla ilişkili gözeneklerin özellikleri ve mikro gözenekli boşluklar gibi davranan yapısal tünellerin varlığı da sepiyolit adsorpsiyon kapasitesine önemli katkılar sağlar [34]. Bu silanol grupları, ayrıca birçok farklı inorganik ve organik bileşikler ile hidrojen bağı gibi ikincil etkileşimlerle bir araya gelerek, fonksiyonel organosilanlar ve diğer reaktiflerle kimyasal olarak tepkime gerçekleştirerek (aşılama reaksiyonları) veya sol-jel tepkimeleri ile metal oksit nanotanecekleri ile etkileşime girerek işlevselleştirilmiş sepiyolit esaslı malzemelerin elde edilmesine olanak sağlarlar [25]. Diğer taraftan, oktahedral tabakaların kenarlarında bulunan Mg^{2+} iyonları, sepiyolit hidrofobikliği üzerinde daha fazla etki gösterir. Si-O ve Mg-O bağlarının kırılması sepiyolit kenar yüzeyleri üzerinde, kenar yüzeyleri ile su dipolleri arasında daha fazla hidrojen bağı oluşturacak bölgelerin oluşumuna yol açar [35].

Tetrahedral tabakadaki Si^{4+} nın Al^{3+} veya oktahedral katmandaki Mg^{2+} nın Al^{3+} iyonları ile izomorfik yer değiştirmesi, sepiyolit yapısında değiştirilebilir katyonlar için negatif yüklü bölgelerin oluşumunu sağlar ve sepiyolite katyon değişim kapasitesi (CEC) kazandırır. Fakat sepiyolit CEC' si smektit grubu killeri ile karşılaştırıldığında düşüktür ve tipik olarak değerlerinin 7×10^{-4} – 13×10^{-4} eq/g aralığında değiştiği rapor edilmiştir [14]. Bu değerler lifli silikatın kaynağına bağlı olarak ve mineralin kirlilik oranına göre değişim göstermektedir. Ruiz-Hitzky ve diğerleri sepiyolit CEC' sini 1×10^{-4} – 2×10^{-4} eq/g değerleri arasında rapor etmişlerdir [25].

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sanayi sepiyoliti genellikle ince taneli, toprağımsı ve kaygan görünümlüdür. Sepiyolite eşlik eden ikincil mineraller genelde dolomit

($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), manyezit (MgCO_3), paligorskit ($(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) gibi minerallerdir. Ayrıca, kuvars (SiO_2), feldspat ve fosfat içeren safsızlıklara da rastlandığı gibi sepiyolite renk veren organik maddeler de yer alabilmektedir.

Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir ve yer yer yapıda değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunmaktadır. Sepiyolit içeriğinin %50' nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır [23]. β -sepiyolit, hidratlaştığı bölgedeki organik kirliliğin verdiği organik madde içeriğine bağlı olarak, genellikle beyaz, krem, gri, kahverengi, açık sarı veya pembe renkli olabilmektedir. Eskişehir-Sivrihisar yöresi güneyi Neojen havzasındaki sepiyolitik kil, koyu kahverengi ve siyahımsı renk de iken Finlandiya' daki uzun lifli yapı gösteren sepiyolitler ise genellikle beyaz ve açık sarı renklidirler [36].

2.1.2. Sepiyolit'in fizikokimyasal özellikleri

Doğal nanolifli malzeme olan sepiyolit kili, fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak katalizörler ve katalizör destekleri, adsorbanlar, polimer dolgu maddeleri vb. gibi birçok farklı geleneksel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Sepiyolit'in fiber eksenine boyunca uzanan kendine özgü yapısal boşluklar, dar ve uzun katmanların oluşturduğu kristal yapısı, lifli morfolojisindeki kusurlar ve nanometrik boyutlardaki gözeneklilik sepiyolite geniş özgül yüzey alanı ($300 \text{ m}^2/\text{g}$) ve yaklaşık olarak $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ toplam gözenek hacmi kazandırmaktadır. Bu ince parçacık boyutu, geniş spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi sepiyolite yüksek ve seçimli adsorpsiyon kapasitesi kazandırmakta ve sepiyoliti birçok endüstriyel uygulamada başvurulan etkili malzeme kılmaktadır [37].

Sepiyolit'in yapısında yer alan farklı türdeki su molekülleri, kristal kusurlarıyla ilişkili gözeneklerin özellikleri ve mikro gözenekli boşluklar gibi davranan yapısal tünellerin varlığı ile küçük moleküller, karbon esaslı nanomalzemeler, organik katyonlar, metal ve metal oksit nanotanicikleri gibi çeşitli türlerin adsorplanmasının da yolunu açmaktadır. Azot, argon ve CO_2 gibi gazların, amonyak veya metanol gibi küçük polar moleküllerin ve hatta piridin veya metilen mavisi gibi orta büyüklükteki bileşiklerin, yapıdaki su moleküllerinin yerini alarak kristal içi boşluklara erişebilirliğini gösteren çalışmalar da literatürde mevcuttur [25].

Sepiyolit silikatının yapısal blokların kenarındaki dış yüzeyde bol miktarda bulunan silanol gruplarının (Si-OH) varlığı, silikata hidrofilik yapı kazandırırken, silikat yüzeyindeki bu hidroksiller sayesinde çeşitli polar türlerle etkileşim için yüzeyi aktif merkezler haline getirmektedir. Polimerler de dahil olmak üzere birçok farklı bileşikle etkileşime girme, nanomalzeme ve nanokompozit oluşturma ve birçok farklı kullanım ve endüstriyel uygulamada başvurmada bu lifli silikatın yüzey özellikleri başlıca aranan özelliktedir [30, 34, 38].

Çeşitli uzunluk ve kalınlıkta lifsi şekilli demetlerden oluşan sepiyolit kili düşük CEC ve lifsi yapısı nedeniyle su içerisinde tabakalar arası düzlemleri açılarak yüksek şişme davranışı göstermez ve yapısı yüksek tuz derişimlerine sahip sistemlerde bile kararlıdır. Anizotropik lifli morfolojisi nedeniyle bu mineraller, smektit parçacıklarının topaklaşmasına neden olan yüksek elektrolit içeriğine sahip sistemlerde mükemmel süspansiyon yardımcısı işlevi görürler. Lifli yapı ayrıca sepiyolit dispersiyon ortamında çökmeye karşı daha kararlı olmasını sağlamakta bu da topaklanmayı engellemektedir [39].

Heterojen yük özelliğine sahip lifli ve 1D anizotropik yapıdaki sepiyolit kilinin reolojik özellikleri büyük ölçüde parçacıkların morfolojisine, serbest katyon yük miktarına ve yüzey özelliklerine bağlıdır [40, 41]. Hidrofilik yapıdaki sepiyolit kili suda mekanik karıştırma işlemine tabi tutulursa demetler halinde bulunan lifsi yapılar birbirinden ayrılarak serbest hale gelirler. Bu serbest lif birimleri silanol grupları üzerinden van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı etkileşimleri ile etkileşerek su moleküllerini hapseden üç boyutlu kolloidal ağ yapısı oluşturmakta ve jelleşme meydana getirebilmektedirler. Bunun sonucunda ise sepiyolit dispersiyonu akmaya karşı direnç gösteren yüksek viskoziteli bir yapı kazanmaktadır [20]. Oluşan bu ağ yapı aynı zamanda taneciklerin birbirlerini desteklemesi suretiyle dispersiyon ortamında askıda kalmasına ve dolayısı ile taneciklerin yerçekimine karşı çökmesini de engellemektedir. Saatler süren sürekli ve yoğun bir mekanik karıştırma işlemi ile sepiyolit dispersiyonunda dağıtılmış lif demetlerin boyut ve sayısını azaltarak serbest birim sayısının daha da artmasına ve daha karmaşık rijit (sert, katı) ağ yapı oluşumuna ve daha yüksek viskoz yapıllı jeller oluşturmaya yol açmaktadır. Böylece, daha fazla su serbest birimler arasında, iç ve dış yüzeylerinde adsorplanarak tutulma olanağına sahip olur. Sepiyolit, jelleşme için ozmotik şişmeye ihtiyaç duymaması nedeni ile değiştirilebilir katyon veya elektrolit kimyası endişesi olmadan organik çözücülerde de dispersiyonları hazırlanabilir.

Sepiyolit yapısındaki hidroksil grupları sayesinde güçlü bir şekilde hidrofilik özellik sergilediği için diğer polar çözücülerde de homojen şekilde dağılarak kolloidal olarak kararlı ve yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturabilir. Sepiyolit, silanol grupları arasında van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları etkisi ile oluşan ağ yapı özelliği nedeniyle süspansiyon ajanı olarak kullanılmaktadır. Sepiyolitten ayrı olarak süspansiyona başka parçacıklar eklenmesi ile parçacıklar sepiyolit fiberlerinin oluşturduğu ağ içerisinde hapsolür. Süspansiyondaki sepiyolit harici iri taneler sepiyolit ağ yapısını koruyan parçacıklar arası güçlü kuvvetler nedeniyle askıda kalır [42]. Sepiyolit süspansiyonları düşük kayma hızlarında yüksek viskozite ve yüksek kayma hızlarında ise düşük viskozite davranışı sergilerler [22]. Sepiyolitten yapılan süspansiyonlar tiksotropik reolojik özellik sergilemesinden dolayı kozmetik, yapıştırıcı ve gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılmaktadır.

Sepiyolit en yaygın kullanımlarından biri ise sondaj çamurlarında viskozite arttırıcı olarak kullanılmasıdır. Sondaj çamurundaki önemli bir işlevi, sepiyolit katkı maddesinin, çamur sirkülasyonunun durması durumunda kesimleri ve tartım malzemelerini süspansiyon halinde tutabilmek için dinlenme halindeyken güçlü bir jel yapısı oluşturmaktır [43]. Dinlenme süresiyle birlikte artan viskozite ve akma geriliminin tiksotropik davranışı, kesimlerin ve tartım malzemelerinin asılı kalmasını sağlar. Kayma incilmesi veya sözde plastik özelliği aynı zamanda süspansiyon kararlılığı ve yayılma kabiliyeti açısından da faydalıdır. Kayma hızıyla birlikte viskozitenin keskin bir şekilde azalması mekanik yayma ve tesviye işlemlerini kolaylaştırır. Sepiyolit, yüksek sıcaklıklarda karalı olup jeotermal kuyu sondaj çamurlarında da kullanılmaktadır.

2.1.3. Sepiyoliti iyileştirme yöntemleri

Doğada ham sepiyolit cevheri kaynağına bağlı olarak çeşitli oranlarda kalsit, dolomit, kuvars, talk gibi safsızlık içerebilir. Ayrıca sepiyolit lifsi tanecikleri yüzeyindeki silanol grupları ve yapısında yer alan çeşitli tipteki su molekülleri arasındaki güçlü hidrojen bağları ve tanecikler arası van der Waals etkileşimleri nedeniyle sepiyolit sık istiflenmiş kristal lif demetleri halinde bulunmayı tercih eder [44]. Bu kristal lif demetlerini tek tek liflere ayırmak ve yapısındaki safsızlıkları gidermek sepiyolit uygulama alanında üstün özelliklerinden üst düzeyde yararlanmayı sağlamaktadır. Bu amaçla sepiyolite çeşitli asitlerle muamele, mekanik öğütme, liyofilizasyon ve ısı işlemleri gibi iyileştirme yöntemleri uygulanmaktadır.

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında da bu iyileştirme yöntemlerine başvurulmuş ve sepiyolitın elektroeolojik tepkisine etkisi bu iyileştirme yöntemlerinden bazılarının etkisi araştırılmıştır.

Isıl işlem

Isıl işlem, sepiyolitın kristal yapısı, gözenek yapısı ve yüzey alanını değiştirmek için, sepiyolit yapısında bulunan çeşitli tiplerdeki su moleküllerinin ısıtma ile uzaklaştırılması (dehidrasyon) esasına dayanmaktadır. Sepiyolit 100°C' nin üzeri sıcaklıklarda ısıtıldığında kanal boşlukları içindeki su moleküllerinin uzaklaşması ile gözenek boyutu artarken sıcaklık 300°C' nin üzerine çıkıldığında yapısal değişiklikler yanında gözenek tahribi başlamaktadır. Bu nedenle ısıl işlem çok tercih edilmeyen bir yöntemdir [45].

Mekanik öğütme işlemi

Kil minerallerinin öğütülmesi hem endüstriyel ölçekte hem de araştırma laboratuvarlarında öncelikli amaç olarak tanecik boyutunu küçültmek amacıyla uygulanan çok yaygın bir işlemdir. Bu işlem sırasında mineralin yapısı, dokusu, kimyasal aktivitesi ve diğer fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen önemli değişiklikler birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [46, 47].

Sepiyolitın öğütülmesi çeşitli şekillerde olabilir. Genel olarak öğütme işlemi sepiyolit liflerinin kırılmasına, özgül yüzey alanının azalmasına, kristalinite kaybına ve amorfliğin artmasına neden olduğu literatürde rapor edilmiştir [48-52]. Uzun süreli kontrolsüz öğütme işlemleri ise genellikle sepiyolit yapısını oluşturan lifleri ezilmesine, lif morfolojisini tamamen bozulmasına ve yapı amorfleşmesine yol açmaktadır. Mekanik öğütme sırasında sepiyolit lif demetlerini bir arada tutan kuvvetlerin üstesinden gelmek için mekanik öğütme enerjisinden faydalanılır. Bu işlem için bilyalı değirmen, jet değirmen, kolloid değirmen, dik karıştırıcı değirmen gibi değirmenler kullanılabilir. Cornejo ve Hermosin yaptığı bir çalışmada, bilyalı değirmende kuru öğütme işleminin sepiyolitın morfolojik yapısına etkisini araştırmışlardır [51]. Kuru öğütme işleminde öğütme süresindeki artışa bağlı olarak sepiyolitik tünel yapısının çöktüğü ve lifsi yapının bozulmadan liflerin serbest hale gelmesinin zorlaştığı gözlemlenmiştir. Rapor edilen çalışmada kuru öğütme sonrasında sepiyolitın yapısında oluşan değişimlerin üç basamakta gerçekleştiği ortaya konulmuştur:

- (i) Öğütmenin ilk aşamasında, 15 dakika gibi kısa öğütme sürelerinde sepiyolit yapısında değişiklik olmadan lif yapılarının incelendiği ve lif boylarının kısaldığı, buna bağlı olarak da yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir.
- (ii) 1-8 saat arası öğütmelerde sepiyoliti oluşturan paralel birimlerin birbiri üzerine çökerek tetrahedral silanol grupların hasar görmesi neticesinde yüzeyde amorf bir tabaka oluşumu gözlemlenmiştir.
- (iii) 14-24 saat öğütmelerde oktahedral tabakanın çökerek iç yapının bozulması ve sonuç olarak amorf yığın bir faz oluşmuştur.

Asit ile muamele işlemi

Asit ile muamele işlemi, sepiyolit yapısında bulunan dolomit, kalsit vb. gibi karbonat içerikli safsızlıkların giderilmesini sağlarken, sepiyolitte lif uzunluğu ve kristalinite de değişikliklere yol açabilmektedir. Ayrıca, bu yöntem ile metal değişimli katyonların uzaklaştırılması ve proton değişimi yoluyla asit bölgelerinin sayısının değişimi de sağlanabilir [53]. Bu işlem oktahedral tabakadaki demir, alüminyum ve magnezyum iyonların uzaklaşmasına ve tetrahedral silikat tabakaları içinde oluşan gözenekliliğin artmasına yol açmaktadır. Bu yöntemde genellikle hidroklorik asit (HCl), asetik asit (CH₃COOH), sülfürik asit (H₂SO₄), nitrik asit (HNO₃), ve fosforik asit (H₃PO₄) gibi çözeltiler kullanılmaktadır. Franco ve diğerleri (2014) yaptıkları bir çalışmada oksitleyici asitlerin, HCl gibi oksitleyici olmayan asitlerle karşılaştırıldığında, sepiyolit oktahedral tabakasındaki Mg²⁺ iyonlarının daha yoğun çözünmesine sebep olduğunu ortaya çıkarmışlardır [54]. Corma ve diğerleri yaptıkları bir çalışmada HCl çözeltisinin sepiyolit dış yüzeyini etkilediğini ancak asitin kanal yapısına nüfuz edemediğini rapor etmişlerdir [55]. Ayrıca başka bir çalışmada sepiyolit yapısına asit derişiminin etkisi de incelenmiş ve asit derişimdeki artışın sepiyolit kristal yapısını bozarak amorf SiO₂ oluşumuna ve lif yapısının tahrip olmasına neden olduğu ortaya çıkarılmıştır [56]. Bu nedenle asit ile muamele işleminde asit çözeltisi kontrollü bir şekilde eklenmelidir ve genellikle pH' nın işlem sırasında 6 değerinin altına düşmemesi tavsiye edilmektedir. Mg²⁺ iyonları, pH<4 olduğu durumlarda oktahedral tabakayı hızla terk etmeye başlamakta ve lifsi yapı kaybolmaktadır. Bu durum, ana kristal yapının çökmesine küresel benzeri düzensiz morfolojilere sahip amorf silika parçacıkların oluşumu ile sonuçlanmaktadır.

Tomura ve diğerkleri yaptıkları bir çalışmada, 0,1 M $MgCl_2$ çözeltisi içinde dağıtılmış sepiyolit çözeltisine kontrollü şekilde HCl çözeltisi ilavesiyle sepiyolitın başarılı bir şekilde saflaştırıldığını, sepiyolit içeriğinin kütlece %47' den %92' ye yükseltildiğini ve dolomit içeriğinin kütlece %52' den %1' in altına düşürüldüğünü rapor etmişlerdir [57].

Liyofilizasyon işlemi

Liyofilizasyon işlemi sepiyolit liflerinin başlangıç uzunluğunu ve esnekliğini etkilemeden, agrega demetlerinin ayrıştırılmasını ve bireyselleştirilmiş tek tek lif elde edilmesine olanak tanıyan etkili bir serbest lif yapısı oluşturma (defibrilasyon) yöntemidir [58]. Bu yöntemin temeli, sepiyolit kanalları içindeki suyun donmasını ve bu buzun süblimleştiğinde liflerin ayrılmasını tetikleyen bir hacim artışına neden olması gerçeğine dayanmaktadır.

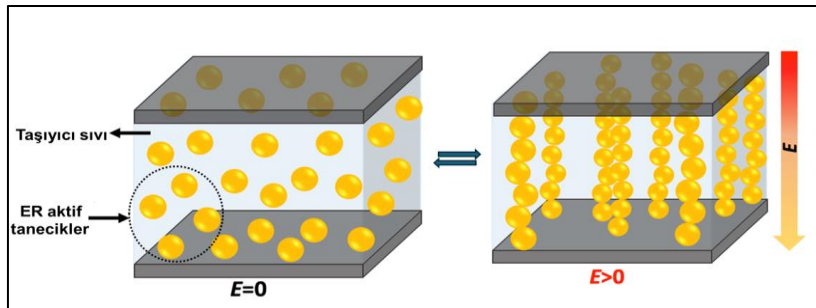
Choi ve diğerkleri [59], bu yöntemi şöyle açıklamışlardır: Sepiyolit, dış yüzeylerinde fiziksel olarak adsorbe edilmiş su ve kanallarında zeolitik su içermektedir. Ayrıca, agrega kristal demetleri arasında suyla dolu çok sayıda ara boşluklar da bulunmaktadır. Genellikle fiziksel olarak adsorbe olan su ve yapıdaki su molekülleri sepiyolitın sıfırın altında $-80^{\circ}C$ gibi bir sıcaklıkta dondurulur ve hacmi genişlemektedir. Buz kristallerinin rastgele hacmini genişletmesi, suda asılı kalan bileşenleri bitişik buz kristalleri arasındaki boşluklara iterek ve biriktirerek gözenekli yapıyı oluşturmaktadır. Daha sonra vakum altında süblimleştirme ile buzun yapı çökmeden uzaklaşmasına olanak tanıyarak düşük yoğunluklu gözenekli bir malzeme elde edilmektedir. Liyofilizasyon işleminde buz hacmindeki artış, sepiyolitın iğnemsî kristallerine zarar vermeden, sıkı bağlı sepiyolit agregatlarının zayıf bağlı demetler halinde ayrışmasına neden olurken aynı zamanda artan su hacminin genleşme basıncı nedeniyle kristaller arasındaki mesafeyi daha da arttırır. Bu arada sepiyolit kristallerinin orijinal yapısı ve şekli neredeyse hiç bozulmadan korunmuş olur.

2.2. Elektroeolojik Akışkanlar

Sıcaklık, ışık, pH, nem, mekanik kuvvet, elektrik veya manyetik alan gibi dış etkiler altında özellikleri tersinir olarak değişen uyaranlara duyarlı ya da akıllı malzemeler son yıllarda bilim ve teknoloji alanında yapılan çalışmalarda büyük ilgi odağı olmuştur [60]. Akıllı malzemeler sınıfında yer alan elektroeolojik (ER) akışkanlar, polarize olabilen taneciklerin yalıtkan bir sıvı ortamda dağıtılması ile oluşturulan dispersiyonlardır. ER akışkanlar harici

uygulanan elektrik alan tarafından akma gerilimi, viskozite, elastiklik ve viskoz modül değerleri gibi reolojik ve fiziko-mekanik özellikleri kontrollü ve tersinir bir şekilde değişen akıllı akışkanlardır. Uygulanan elektrik alan ile gözlenen bu değişiklikler ER etki olarak adlandırılır [60, 61]. ER akışkanlarda ER etki pozitif, negatif ve foto ER etki olarak sınıflandırılmıştır [62]. Eğer viskozite, kayma gerilimi, elastiklik modülü gibi reolojik özellikler harici elektrik alan uygulanması ile artış gösteriyor ise pozitif ER etki olarak adlandırılır iken azalış gösteriyor ise negatif ER etki olarak isimlendirilir. Foto ER etki ise, harici bir ışık uyarımı ile ER akışkanın reolojik özelliklerinde artış ya da azalış göstermesi olarak tanımlanır. Bu tez kapsamında ER etki belirtildiğinde pozitif ER etki kastedilecektir.

Deneyisel çalışmalar, ER etkinin, dispersiyon ortamında dağıtılmış taneciklerin polarizasyonu ve bunların elektrik alanı altında yönelimi ile elektrik alan doğrultusunda zincir veya sütun ya da ağsı yapıların oluşumu ile ilişkili olduğunu göstermiştir (Şekil 2.2) [66]. Dispersiyonun mikroyapısında meydana gelen elektrik alan indüklenmiş bu yapılar, dispersiyonun sıvımsı halden katımsı hale milisaniye mertebesinde tersinir olarak geçişine yol açmaktadır [62, 63]. İlk olarak 1938 yılında Colorado Springs tarafından “elektroviskozite etkisi” olarak tanımlanan ER etki, daha sonra 1949 yılında Winslow tarafından “elektroliflenme etkisi” olarak tanımlanmıştır [13, 64, 65].



Şekil 2.2. Elektrik alan yokluğunda ve elektrik alan varlığında elektoreolojik akışkan davranışı [66]

ER akışkanlar genel olarak sürekli faz, dağınık faz ve katkı maddeleri şeklinde üç bileşenden oluşmaktadır [62]. Bu bileşenler ile ilgili detaylı bilgiler alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

2.2.1. Katkı maddeleri

Katkı maddelerine ER akışkan hazırlamada her zaman başvurulmaz. Kullanılması gerektiğinde dispersiyonun dielektrik özelliklerini, dağılan faz ile sürekli faz arasında ıslanabilirliğini geliştirmek ve dispersiyon kararlılığını arttırmak amacı ile kütlece %5' ten daha az bir oranda ER akışkana katkı maddeleri ilave edilebilir [61]. Anyonik, katyonik ve iyonik olmayan çeşitli yüzey aktif maddeleri, su, üre, gliserin gibi küçük polar moleküller yaygın kullanılan katkı maddeleri arasında yer almaktadır [13].

2.2.2. Sürekli faz

Taşıyıcı sıvı ya da dağıtıcı ortam olarak da tanımlanan sürekli faz, polar olmayan veya düşük polariteli yalıtkan sıvılardır. Sürekli faz ile dağıtılan fazın moleküler yapısı ve birbirleri ile etkileşimi ve sürekli fazın viskozitesi ER akışkanın davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. İdeal bir sürekli fazın, yüksek kimyasal ve ısıl kararlılık, yüksek kaynama noktası ve yoğunluk, düşük viskozite, uçuculuk ve donma noktası, elektrik alanına dayanabilirlik gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir [62]. Sürekli faz olarak sentetik ve doğal yağlar kullanılmaktadır. Sentetik yağ olarak mineral yağı, sıvı parafin gibi hidrokarbonlar, poli(dimetilsiloksan) (silikon yağı, SO) ve esterler (diizodesilftalat, dietilheksiladipat vb.) kullanılmaktadır [61]. Doğal yağlar olarak zeytin, mısır, soya, hint ve ayçiçek yağı kullanılabilir. Sürekli faz üzerine çalışmalar çok olmamakla birlikte, istikrarlı performansı nedeniyle SO, ER akışkanlarda sürekli faz olarak yaygın olarak tercih edilmektedir [67]. Özellikle SO' nun, ER aktif taneciklerin elektrik alan yönünde daha kolay hizalanarak kararlı ve sağlam zincirimsi/sütunumsu yapılar oluşturduğu ve düşük elektrik alan kuvvetinde dikkat çekici bir ER etkisine neden olduğu rapor edilmiştir [68, 69].

2.2.3. Dağıtılan faz

ER akışkanların elektrik alan altındaki davranışı üzerine en önemli etki ER akışkanı oluşturan bileşenlerdir. Özellikle dağıtılan fazın özellikleri ER performansı belirlemede önemli bir parametredir. Dağıtılan faz sıvı ve katı halde olabilir [70]. Maalesef sıvı dağıtılan faz içeren ER akışkanlar sıfır elektrik alanında yüksek viskoziteye sahip olmaları, faz ayrımı problemleri, yüksek maliyet ve düşük ER performansları nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadırlar [62, 70]. Diğer taraftan polarize olabilen mikrometre ya da nanometre

boyutunda katı tanecikler yaygın olarak dağıtılan faz olarak ER akışkanlarda kullanılır. ER etkisi ilk keşfedildiğinden bu yana silika, poli(lityum metakrilat), selüloz, alüminosilikatlar gibi su içeren sistemler ve çeşitli karbon esaslı tanecikler, yarı iletken polimerler gibi su içermeyen sistemler, nanokompozitler ve gözenekli malzemeler dahil olmak üzere birçok dağıtılan faz geliştirilmiştir [71]. Bu tez kapsamında ER akışkan hazırlamada fiber yapıda sepiyolit dağıtılan faz olarak kullanıldığından bu bölümde ER akışkan uygulamasında kullanılan 1D anizotropik tanecikler irdelenmiştir.

İnorganik esaslı anizotropik tanecikler

ER akışkanda inorganik esaslı anizotropik tanecik esaslı ilk çalışmadan birisi 1999 yılında kılçık benzeri yapıda alüminyum borat üzerinedir [72]. Bu çalışmada çapı 1 μm ve uzunluğu 30 μm olan alüminyum borat ile iki farklı çapa sahip küresel eşlenikleri (2 ve 30 μm) hazırlanmış ve aynı hacim kesrinde SO içinde hazırlanan süspansiyonların ER performansları üzerine tanecik şeklinin etkisi incelenmiştir. Kılçık yapıdaki alüminyum boratın küresel olanlara kıyasla daha yüksek elektrik alan indüklenmiş akma gerilimi değerine sahip olduğu rapor edilmiştir. Küresel alüminyum borat/SO süspansiyonların akma gerilimleri tanecik derişimi ile üstel olarak artarken, kılçık yapılu alüminyum borat/SO süspansiyonlarının akma geriliminin ise tanecik derişimi ile doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri, elektrik alan indüklenmiş fibril yapıların bir araya gelerek daha kalın kolon benzeri yapılar oluşturduğunu ve böylece küresel alüminyum borat/SO süspansiyonunda akma gerilimi ile tanecik derişimi arasında lineer olmayan bir ilişkinin olduğunu göstermiştir. Elektrik alan altında kılçık yapıdaki taneciklerin oluşturduğu toplam fiber sayısının tanecik derişimi ile lineer olarak artması derişim arttıkça akma geriliminin lineer artmasına yol açtığı ayrıca rapor edilmiştir.

Bir başka çalışmada, dağıtılan faz olarak mikro-küre (25 ve 50 μm çaplarında) ve mikro-çubuk (25 ve 50 μm çaplarında, 260 ve 390 μm uzunluklarında) geometrilere sahip cam tanecikleri içeren ER akışkanların, ER performansları üzerine tanecik şekli ve su aktivasyonunun etkisi incelenmiştir [73]. Fakat bu çalışmada aynı çaplara sahip cam mikro-kürelerin mikro-çubuk analoglarına kıyasla daha yüksek ER performans sergilediği rapor edilmiştir. Yapılan optik mikroskop analiziyle bu sonucun nedeni, mikro-çubuk yapıdaki taneciklerin dispersiyon ortamında birbirlerine kolayca dolanması ve elektrik alan doğrultusunda yönlenmesindeki zorluğa atfedilmiştir. Ayrıca boy-en oranındaki artış ile ER

etkide azalmalar tespit edilirken kurutulmuş olan örneklerde bu etkinin daha da azaldığı rapor edilmiştir.

Bir başka çalışmada, yaklaşık 20 nm çapında ZnO nanotellerden hazırlanan ER akışkanın negatif ER etki gösterdiği ve bu davranışın taneciklerin elektroforezi nedeniyle olduğu rapor edilmiştir [74].

Yin ve Zhao yaptıkları bir çalışmada TiO_2 nanotaneciklerin yüksek derişimde NaOH çözeltisinde hidrotermal tepkimesi ile sodyum-titanat nanotüpleri elde etmişler ve SO içindeki dispersiyonların ER özelliklerini araştırmışlardır [75]. Nanotanecik analoguna kıyasla nanotüp geometrinin daha yüksek akma gerilimi değerlerine ulaştığı rapor edilmiştir. Ayrıca yapıdaki sodyum iyonların asit ile muamele sonucu uzaklaştırılmasıyla elde edilen H-titanat nanotüpün de SO içinde dispersiyonu hazırlanmış ve Na-titanat/SO' ya nazaran daha düşük ER etki gösterdiği bulunmuş ve bu sonucun yapıda bulunan sodyum iyonlarının dielektrik özelliklere katkısına atfedilmiştir. Nanotüp geometrisi nanotanecik olana göre aynı zamanda dispersiyonun çökelme kararlılığını da arttırmıştır.

Bir başka çalışmada, benzer kimyasal, elektriksel ve ortalama tanecik boyutuna sahip farklı geometrilerde nanoçubuk geotit ($\beta\text{-FeOOH}$) ve nanotanecik hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) taneciklerin SO' daki dispersiyonların elektrik alan altındaki reolojik özellikleri incelenmiş ve nanoçubuk olanın daha yüksek dipol moment oluşturmasıyla daha yüksek akma gerilimi değerine ulaştığı rapor edilmiştir [76]. Ayrıca elektrik alan yokluğundaki akış davranışları incelendiğinde nanoçubuk olanın nanotanecik olana kıyasla daha düşük viskozite sahip olmasının daha yüksek ER etki elde etmesine katkıda bulunduğu ortaya çıkarılmıştır.

Nanofiber yapıda (yaklaşık 23 nm çap ve 130 nm uzunlukta) kalsiyum oksalat dehidrat, $\text{TiOC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{TiO}(\text{OH})_2$ içeren kompleks bir karışımdan oluşan çökeleğin SO'daki dispersiyonun tanecikli olana kıyasla iki katı ve kPa mertebesinde akma gerilimine sahip olduğu bir başka çalışma da rapor edilmiştir [77]. Fakat yapısında su bulundurmasından dolayı ısı ve elektriksel kararsızlık barındırmaktadır. Bunların yanı sıra, yüksek yoğunluk ve yüksek aşındırma özellikleri inorganik esaslı dağıtılan fazın dezavantajları olarak belirtilebilir.

Organik esaslı anizotropik tanecikler

İnorganik esaslı taneciklere nazaran düşük yoğunluğu ve düşük aşındırıcı özellikleri nedeniyle organik esaslı tanecikler ER akışkanlarda son zamanlarda daha çok dikkat çeken malzemeler arasındadır. Polielektrolitler, yarı-iletken polimerler ve karbon esaslı malzemeler organik esaslı ER aktif yapılar olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle, ER aktivite göstermesi için suya ihtiyaç duymayan poli(anilin), poli(pirrol), poli(tiyofen), poli(indol), poli(p-fenilen), poli(fenilendiamin), oksitlenmiş poli(akrilonitril) ve bunların türevleri gibi yarı-iletken polimerlerin ER performansları literatürde yaygın olarak incelenmiştir [78]. Bu yapılarda π -konjuge bağ yapısının kontrol edilebilir şekilde ayarlanmasıyla iletkenlik ve polarize olabilirlikleri değiştirilebilmektedir.

Organik esaslı ER aktif tanecikler genellikle tanecikli yapıdadırlar. Ancak anizotropik yapıda sentezlenmesine yönelik literatürde çalışmalar da mevcuttur. Özellikle ER alanında sıklıkla başvurulanan poli(anilin)' in farklı morfolojideki analoglarının hazırlanması ve dispersiyonların ER özellikleri rapor edilmiştir. Kalıp metodu, ara yüzey kimyasal oksidatif polimerizasyon, anyonik yüzey aktif madde varlığında asidik sulu seyreltik çözeltide kimyasal oksidatif polimerizasyon ya da yüzey aktif madde karışımından oluşan bir sistemde kimyasal oksidatif polimerizasyon gibi çeşitli sentez yöntemleri kullanılarak içi boş [79], nanofiber [80], nanotüp [81], nanoçubuk kaplı dikdörtgen tübüler [82], deniz kestanesi [83] ve klips benzeri [84] şekilli poli(anilin) örnekleri sentezlenmiş ve ER özellikleri incelenmiştir.

Poli(anilin)' in ER aktivitesi üzerine anizotropik etkinin araştırıldığı bir çalışmada, sitrik asit sulu çözeltisinde oksidatif polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan nanofiber, nanotanecik ve mikrotanecik morfolojisinde polimerler hazırlanmıştır. Nanotanecik ve mikrotanecik olanlarla karşılaştırıldığında nanofiber morfolojisindeki poli(anilin) örneğinde en güçlü ER etki ve dispersiyon kararlılığına yüksek boy-en oranından dolayı ulaşıldığı rapor edilmiştir [14].

Başka bir çalışmada farklı sıcaklıklarda kimyasal oksidatif polimerizasyon ile gözenekli poli(anilin) örnekleri sentezlenmiş ve gözenek boyutunun ER özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Artan tepkime sıcaklığı ile azalan gözenek boyutu, artan gözeneklilik ve özgül yüzey alanı ile daha güçlü ER performansına ulaşıldığı rapor edilmiştir. Elde edilen bu sonuç

artan özgül yüzey alanı ve gözenekliliğin, sürekli faz SO ile poli(anilin) tanecikleri arasındaki etkileşimin artmasına ve dolayısıyla daha yüksek arayüzey polarizasyonu sergilemesine atfedilmiştir [85].

Poli(anilin)' e benzer şekilde tanecikli ve nanofiber morfolojide poli(pirrol) iletken polimeri de kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezlenmiş ve tanecikli olana kıyasla nanofiber yapıda olanın daha düşük sıfır elektrik alan viskozitesi ve yüksek elektrik alan indüklenmiş viskoziteye sahip olduğu bir başka çalışmada rapor edilmiştir [86]. Ayrıca bu örneklerle 25 ile 115°C aralığında uygulanan ısıtıl işlemin nanofiber dispersiyonunda ER performansına belirgin etkisi olmadığı ortaya çıkarılmıştır.

İletken polimer esaslı anizotropik ER aktif tanecikler, tanecikli olan analoglarına kıyasla daha yüksek ER performans gösterse de geometri kontrollü sentez inorganik esaslı anizotropik taneciklere kıyasla daha zahmetlidir.

ER akışkanlarda dağıtılan faz olarak anizotropik karbon esaslı malzemelere su aktivasyonuna gerek duymaması ve düşük yoğunluğa sahip olmaları nedenlerinden dolayı başvurulmuştur. Özellikle karbon nanotüpler sahip olduğu yüksek boy-en oranı, iyi ısıtıl ve elektriksel özellikleri nedeniyle ER akışkanlarda ilgi çeken malzemelerden olmuştur. Fakat yüksek iletkenlik değerine sahip olması nedeniyle daha çok yalıtkan inorganik malzemeler ya da polimerler ile kompozitleri ER çalışmalarda incelenmiştir [87].

Yapılan başka bir çalışmada, poli(anilin) nanotüpleri yüksek sıcaklıklarda ısıtıl işlemine tabi tutulmuş ve karbon nanotüplere kıyasla ER çalışmaları için daha uygun iletkenliğe sahip azotça zengin karbon nanotüpleri ER aktif madde olarak hazırlanmış ve tanecikli olan analoguna göre daha iyi çökelmemeye kararlılığı ve ER performans sergilediği rapor edilmiştir [81].

Biyomalzeme esaslı anizotropik tanecikler

Kitin, kitosan, selüloz, nişasta gibi polisakkaritler konjüge π -bağına sahip olmayan fakat yapısında bol polar gruplar içeren doğal çevre dostu malzemeler olarak ER akışkanlarda dağıtılan faz olarak kullanılan malzemelerdir [8]. Bunlar arasında anizotropik çubuk morfolojide mikrokristal selülozun silikon yağında ER aktivite gösterdiği rapor edilmiştir

[88]. Yaklaşık 0,3 mm uzunluğunda ve 3 nm çapında nanofibriller oluşan α -kitinin ER aktivite göstermediği uygun miktarda gliserin ilavesi ile ER aktivite gösterdiği rapor edilmiştir [89]. Fakat kitin nanofiberlerin yaklaşık olarak %87 asetillenmesiyle ancak belirgin bir ER aktivite gösterdiği ortaya çıkarılmıştır [90].

Bir başka çalışmada dondurularak kurutularak gözenekli yapıda kitosan mikrotaneciklerin, kütlece %1' den düşük derişimde dahi yüksek ER tepki gösterdiği ortaya çıkarılmıştır [91]. Tespit edilen ER tepkideki bu artış, yüksek gözenekli kitosanın önceden düzenlenmiş bir şablon gibi davranması ile elektrik alan indüklenmiş ağsı yapıya daha kolay ulaşmasına ve sürekli fazın gözenekli tanecikler içine daha iyi nüfuz etmesine atfedilmiştir.

2.1.4. ER akışkanlarda akışkan modelleri

Bir ER akışkanda elektrik alan ile oluşan zincirimsi/sütunumsu elektrik alan indüklenmiş yapılar, ER tepkinin itici gücüdür ve dispersiyonda belirgin bir akma geriliminin ortaya çıkmasına yol açar. Daha önceleri ER akışkanların özelliklerini tanımlamak için Eşitlik 2.1 ile gösterilen “Bingham” akış modeli kullanılıyordu.

$$\tau = \tau_0 + \eta_0 \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte τ_0 akma gerilimi ve η_0 viskozite olmak üzere iki parametreye yer alır. Bingham modele göre bir ER akışkan, kayma gerilimi belirli bir değere ulaştığında akmaya başlar ve akış bölgesinde Newtonian akışkana benzer şekilde kayma gerilimi (τ) ile kayma hızı ($\dot{\gamma}$) doğrusal olarak değişir [92]. Bingham modeli, kayma geriliminin kayma hızıyla doğrusal olarak ilişkili olduğunu varsayar. Ancak, elektrik alanı altında hidrodinamik kırılma ile çekici kuvvetler arasındaki rekabet, akışkanın reolojik davranışını karmaşıklaştırmaktadır ve Bingham akışkan modeli her zaman gerçek akış eğrisiyle tutarlı olamamaktadır. Bu nedenle, ER akışkanların akış eğrisi analizi için Herschel–Bulkley modeli [93], De Kee–Turcotte modeli [94], Seo–Seo modeli [95] ve Cho–Choi–Jhon modeli [96] gibi reolojik denklemler geliştirilmiştir [97].

Bingham modeliyle karşılaştırıldığında, bir başka başvuru model olan Herschel-Bulkley modeli akışkanın kayma incelmesi veya kayma kalınlaşması davranışının derecesini de yansıtmada faydalı olabilir. Eşitlik 2.2' de, m tutarlılık indeksi ve n akışkan kayma incelmesi indeksidir. Eğer $\tau < \tau_0$ ise, Herschel–Bulkley akışkanı bir katı gibi davranır; aksi takdirde, bir

sıvı gibi davranır. Eğer $n < 1$ ise, akışkan kayma incelme davranışı gösterir ve n değeri ne kadar küçükse, kayma incelmesi o kadar belirgin olur. Eğer $n > 1$ ise, akışkan kayma kalınlaşması davranışı gösterir ve n ne kadar büyükse, kayma kalınlaşması davranışı o kadar güçlüdür.

$$\tau = \tau_0 + m\dot{\gamma}^n \quad (2.2)$$

ER akışkanlar da dahil olmak üzere çeşitli süspansiyonların reolojik özelliklerini tanımlamak için yaygın olarak De Kee-Turcotte modeli de kullanılmaktadır (Eşitlik 2.3).

$$\tau = \tau_0 + \eta_1 \dot{\gamma} e^{-t\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3' de, η_1 yüksek kayma hızlarında ortadan kalkan akma gerilimi için kayma viskozitesi ve t saniye cinsinden bir zaman sabitidir [98].

Akma gerilimi, bir ER akışkanının performansının değerlendirilmesi için en önemli parametrelerden birisidir. Ancak, çoğu model yalnızca statik akma gerilimini öngörür ve dinamik akma gerilimini öngören modeller üzerine çok az çalışma literatürde yer almaktadır. Statik akma gerilimini elde etmek için Seo ve Seo tarafından dört parametrelili Seo-Seo modeli önerilmiştir. Eşitlik 2.4' de τ_{sy} statik akma gerilimi, η_∞ yüksek kayma hızındaki viskozite olup sıfır alan viskozitesi olarak yorumlanır, a bir zaman sabitidir ve reolojik davranışın değiştiği kritik kayma hızının tersine karşılık gelir ve α gerilimdeki azalmayla ilgili ölçülen bir katsayıdır [96, 99]

$$\tau = \tau_{sy} \left[1 - \frac{1 - \exp(-a\dot{\gamma})}{1 + (a\dot{\gamma})^\alpha} \right] + \eta_\infty \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

Cho, Choi ve Jhon tarafından önerilen Cho-Choi-Jhon (CCJ) modeli (Eşitlik 2.5), genellikle geniş bir kayma hızı aralığında bir plato bölgesinin görüldüğü ve nispeten düşük bir kayma hızında minimum kayma gerilimi gözlemlenen ER akışkanlar ile daha iyi uyum sağlar [96]. CCJ model eşitlik altı parametre içermektedir.

$$\tau = \frac{\tau_{dy}}{1 + (t_1 \dot{\gamma})^\alpha} + \eta_\infty \left[1 + \frac{1}{(t_2 \dot{\gamma})^\beta} \right] \dot{\gamma} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5' de τ_{dy} dinamik akma gerilimi, α kayma gerilimindeki azalmayla ilişkili bir parametredir, t_1 ve t_2 zaman sabitleridir, burada t_1 kayma geriliminin düşük kayma hızlarına sahip bölgede minimum gösterdiği kayma hızının tersidir ve t_2 psödo-Newtonian davranışın başladığı kayma hızının tersidir (yani gevşeme zamanları), η_∞ yüksek kayma hızlarındaki viskozite, elektrik alanı yokken ki viskozite değerine yakındır ve $0 < \beta \leq 1$ arasında değişir. CCJ model, çeşitli bileşimlerdeki ER akışkanlar için diğer modellere kıyasla özellikle düşük kayma hızları bölgesinde akış eğrilerine daha iyi bir uyumlama sağlar [100-102].

Yukarıda belirtilen modellere ek olarak, Casson modeli ve Papanastasiou modeli gibi başvurulmuş başka reolojik modeller de vardır. Bu modellerin çoğu, farklı ER akışkan tipleri için uygun parametreleri bulmak için uydurulması gereken ampirik formüllerdir ve mekanik özellikleri teorik olarak açıklayamaz. Genellikle, bu modeller tüm ER akışkanlar yerine yalnızca belirli ER akışkan tipleri için geçerlidir [13]. Bu nedenle bir ER akışkanın akış davranışını incelerken en uygun modele başvurulmalıdır.

2.3. Literatür Boşluğu

Literatürde ER aktif tanecikler arasında anizotropik taneciklerin daha yüksek dipol moment ve polarize edilebilirlik özelliklerinden dolayı küresel taneciklere göre daha iyi ER performans sergilediği ortaya konulmuştur [76]. Bu anlamda sepiyolit sahip olduğu yüksek boy-en oranı, geniş yüzey alanı ve yüzey silanol grupları nedeniyle inorganik dağıtılan faz olarak kullanımını ER akışkanlarda dikkat çekmektedir.

Marins ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada sepiyolit yüksek boy-en oranı özelliği ile iletken poli(anilin) polimerinin bir araya getirilmesi ile kendisini oluşturan bileşenlerden daha üstün ER performansa sahip hibrit poli(anilin) kaplı sepiyolit nanofiberleri herhangi bir yüzey bağlayıcı ajanı kullanılmadan anilinin yerinde polimerleşmesi sırasında sepiyolit yüzey silanol grupları sayesinde ikincil moleküller arası kuvvetlerle bir araya gelmesi ile hazırlanmıştır. Böylece, poli(anilin)'in iletkenliğe olumlu katkısı, sepiyolit geometrisi ile morfolojisinin polarizasyona katkısının ER etkide sinerjik etkiye neden olduğu ortaya çıkarılmıştır [18].

Montmorillonit, sepiyolit ve laponite killerin SO' da hazırlanmış dispersiyonların ER performansları üzerine tanecik şekli ve yüksek aktif madde ile organik olarak

modifikasyonun etkisinin incelendiği bir çalışmada yüksek boy-en oranına sahip sepiyolit tabakalı montmorillonit ve laponite göre aynı elektrik alan kuvveti altında daha yüksek akma gerilimi gösterdiği (1,8 kV/mm'de yaklaşık 90 Pa) ve katyonik yüzey aktif madde modifikasyonun killerin ER performansını arttırdığı ortaya çıkarılmıştır [20].

Ayrıca manyetik alana duyarlı akıllı akışkanlarda demir, karbonil demir gibi manyetik dağıtılan fazın yanı sıra fiber yapısından ötürü dispersiyon kararlılığını arttırmak için sepiyolit katkı maddesi olarak kullanılmıştır ve jelimsi bir dispersiyon elde edildiği ve dispersiyon kararlılığını arttırıcı etki yaptığı açığa çıkarılmıştır [103, 104].

Kutalkova ve diğerleri tarafından yakın bir zamanda yapılan bir çalışmada farklı derişimlerde (kütlece %5, %10 ve %15) hazırlanan herhangi bir işlem görmemiş sepiyolit/SO dispersiyonlarının elektrik alan yokluğunda bile artan derişimle jel benzeri bir yapı oluşturduğu ve yüksek derişimde çökelmenin baskılandığı ve böylece dispersiyon kararlılığının arttığı ortaya çıkarılmıştır. En yüksek akma gerilimi değeri kütlece %15 derişimdeki sepiyolit/SO dispersiyonu için 3 kV/mm elektrik alan kuvvetinde 70,0 Pa olarak ulaşılmıştır [17].

Sepiyolitın üstün özelliklerinden en iyi verimle yararlanmak için sıkıca bağlı olan sepiyolit lif demetlerini sepiyolitın kristal yapısını ve lif uzunluğunu bozmadan serbest lifler haline getirmek uygulama alanında avantajlar sağlayacaktır [2]. Yukarıda bu zamana kadar sınırlı sayıda rapor edilen sepiyolit esaslı ER akışkanlara yönelik çalışmalarda, sepiyolitın serbest lifler halinde olmasını sağlayacak herhangi bir ön işlem uygulamasına rastlanmamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında, temin edilen ham sepiyolite, ılımlı asidik koşullarda saflaştırma, liyofilizasyon (dondurarak kurutma) ve bilyalı değirmende öğütme ER dispersiyonu hazırlanmadan önce uygulanmıştır. Böylece, sepiyolit liflerinin basit işlemler ile serbest hale getirilmesi ve gözenekliliğin geliştirilmesi sağlanarak hem daha yüksek ER etki hem de kolloidal olarak daha kararlı dispersiyon sistemine ulaşmada en etkili yöntemin sepiyolit taneciklerine uygulanması gerektiğinin araştırılması amaçlanmıştır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışması kapsamında inorganik malzeme olarak kullanılan ham sepiyolit Eskişehir-Sivrihisar yöresine ait olup, ERİ Madencilik A.Ş. firmasında temin edilmiştir (Şekil 3.1). Temin edilen ham sepiyolit cevheri havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Ardından deneysel kısımda bahsedilen işlemlere tabii tutularak kullanılmıştır. Kullanılan diğer kimyasal maddeler Çizelgesi 3.1’ de listelenmiş ve temin edildiği şekilde kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Eskişehir-Sivrihisar yöresine ait ham sepiyolit cevheri

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde	Özellikleri ve Üretici Firma
Etanol	$\geq 99,5$ saflıkta, Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi	$\geq 99,5$ saflıkta, kütlece %37,0’ lik, Sigma-Aldrich
Poli(dimetilsiloksan) (Silikon yağı, SO)	$\rho = 0,967 \text{ g mL}^{-1}$ ve $\eta = 1000 \text{ cSt}$, Dow
MgCl_2	$\geq 99,5$ saflıkta, Sigma-Aldrich

3.2. İşlem Görmüş Sepiyolit Örneklerin Hazırlanması

3.2.1. Saflaştırma

(i) Ön yıkama-dekantasyon

Temin edilen ham sepiyolitten (ham-Sep) 5 g alınarak 600 mL deiyonize suda 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen dispersiyon 5 saat karıştırılmadan oda sıcaklığında bekletildi. Ardından, üstte kalan 2/3’lük kısım dekante edildi ve askıda kalan tanecikler

santrifüj ile toplandı, en az üç kez deiyonize su ile yıkandı, vakum etüvde 48 saat 75°C’ da kurutuldu, havanda öğütüldü ve elde edilen örneğin adı Sep olarak kısaltıldı.

(ii) Asitle muamele işlemi

5g Sep dağıtılmış 250 mL 0,1 M $MgCl_2$ dispersiyonuna 1 M HCl çözeltisi damla damla pH yaklaşık olarak 6 olacak şekilde oda sıcaklığında ilave edildi. Dispersiyonun pH’ sı yaklaşık olarak 6’ya ulaşınca HCl çözeltisi (yaklaşık 50 mL) eklemesi durduruldu ve 1 gece karışmaya bırakıldı [105]. Ardından dispersiyon santrifüj edildi ve çökelek en az beş kez deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen tanecikler vakum etüvde 48 saat 75°C’ da kurutuldu, havanda öğütüldü ve elde edilen örnek A-Sep olarak adlandırıldı.

3.2.2. Liyofilizasyon

3 g A-Sep 100 mL deiyonize suda dağıtıldı ve 1 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile karışmaya bırakıldı. Ardından, 15 mL’ lik kısımlar halinde 50 mL’ lik polistiren tüplere alınıp -80°C’de bir gece bekletilerek donduruldu. Ardından dondurulmuş örnekler liyofilizatöre alınarak oda sıcaklığında 0,009 mmHg’ lik vakum altında tam olarak kuruyana dek kurutuldu (en az üç gün). Elde edilen örnek LA-Sep olarak adlandırıldı.

3.2.3. Bilyalı değirmende öğütme

1 g LA-Sep 50 mL hacimli paslanmaz çelik öğütme haznelere alınıp bilyalı değirmende 10 dakika 20 Hz’ de oda sıcaklığında öğütüldü ve elde edilen örnek GLA-Sep olarak adlandırıldı.

3.3. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.3.1. Vakum etüvü

Tez kapsamında normal kurutma işlemleri Memmert marka VO 400 model (Almanya) vakum etüvde gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Liyofilizatör

Liyofilizasyon yada dondurarak kurutma bir örnekteki dondurulmuş sıvı içeriğinin düşük sıcaklık ve düşük basınç altında süblimleşmesi ve geriye kalan katı içeriğin kuru olarak elde edilmesi işlemidir ve bu amaçla kullanılan cihaza da liyofilizatör denilmektedir. Bu tez kapsamında dondurarak kurutma işlemi Telstar marka LyoQuest model liyofilizatör (Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ankara) ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Bilyalı değirmen

Öğütme işlemleri Retsch MM400 marka bilyeli değirmen (Almanya) ile 20 Hz' de 10 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Hafifletilmiş toplam yansıtma Fourier dönüşümlü kızılötesi (ATR-FTIR) spektrometresi

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, dipol momente sahip polar moleküllerde molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğurulması esasına dayanır. Moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki örneklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının halkalı ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. FTIR spektrumundan kimyasal kompozisyon, derişim, yapı ve içerdiği fonksiyonel gruplar gibi pek çok kalitatif ve kantitatif bilgi de edinilebilir. Işığın örnekten saçılımının ölçüldüğü ATR tekniği, örnek kalınlığından bağımsız olarak ölçüm yaptığından daha az emekle spektrum analizine olanak sağlamaktadır.

Tez kapsamında hazırlanan örneklerin ATR-FTIR spektrumları Thermo Scientific marka Nicolet IS50 model (ABD) ATR-FTIR spektrometresi kullanılarak $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında 4 cm^{-1} tarama hızında 64 kez tarama yaptırılarak elde edilmiştir (Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara).

3.3.5. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı ya da difraksiyonu (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içinde kırması esasına dayanan analiz yöntemidir. Her bir kristal faz için bu kırınım desenleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. Toz numunelere uygulanan XRD analizi ile kristal yapının yanı sıra, tanecik boyutu ve tercihli yönlenme gibi özellikler de belirlenebilir.

Toz halindeki örneklerin XRD desenleri dalga boyu $\lambda = 0,15406$ nm olan $\text{CuK}\alpha$ ışınlarının (Radyasyon kaynağı tüp voltajı 40 kV, tüp akımı 40 mA) birinci mertebeden kırınım açıları $0,06^\circ\text{s}^{-1}$ tarama hızı ve $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ tarama aralığında PANalytical marka Empreyan model X-ışınları kırınımı cihazı ile belirlenmiştir (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü Prof. Dr. Ayhan MERGEN Ar-Ge Merkezi Laboratuvarı, Ankara).

3.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektro-optik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyinin taranarak örnek yüzeyinden görüntü alınmasını sağlayan sistemdir. SEM’ de, yüksek enerjili elektronlar numune ile etkileşerek elektron ve foton sinyalleri oluşturur. Farklı açılarda saçılan elektronlar, dedektör (algılayıcı) tarafından toplanır ve toplanan sinyallerin mikroskop yazılımı ile işlenmesi sonucunda görüntüler elde edilir. İkincil elektronlar, numune yüzeyindeki topografi, kompozisyon hakkında bilgi verirken, geri saçılan elektronlar ise atom numarasına ve kontrasta bağlı atomik kompozisyon hakkında bilgi vermektedir.

Çeşitli işlemlere maruz bırakılan örneklerin SEM görüntüleri HITACHI marka SU5000 model SEM cihazı ile elde edilmiştir (Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ankara). Örnekler karbon bant yardımı ile numune haznesine sabitlenip LEICA marka EM ACE 200 model altın kaplama cihazı ile vakum altında 20 saniye boyunca altın ile kaplandıktan sonra SEM cihazına alınıp çeşitli büyüttmelerde analizler gerçekleştirilmiştir.

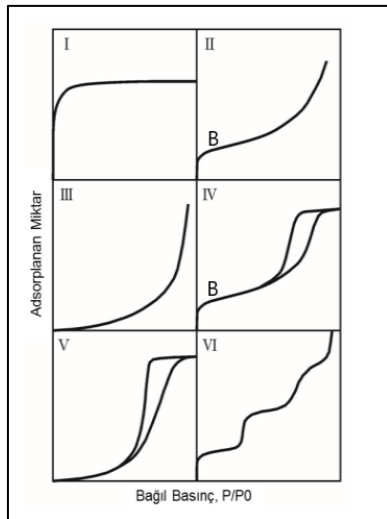
3.3.8. Termogravimetrik analiz (TGA)

Örneklerin termal özellikleri, Ar (g) atmosferinde, 10°C/dakika ısıtma hızında, 30-800°C sıcaklık aralığında, Hitachi marka STA 7300 model (Japonya) termal analiz cihazı ile incelendi (Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Malzeme-Metalürji Bölümü, Ankara)

3.3.9. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ve gözenek dağılımı ölçümü

Brunauer-Emmett-Teller (BET) tekniği, katalizörler, adsorbanlar ve tozlar gibi gözenekli malzemelerin özgül yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımlarını belirlemek için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik, gaz moleküllerini malzemenin yüzeyine fiziksel adsorplamayı, farklı basınçlarda gaz adsorpsiyonunu ölçmeyi ve toplam yüzey alanını hesaplamak için verileri izoterm modeline uydurmayı içerir. Teorik varsayım, gaz moleküllerinin malzeme yüzeyinde düzgün bir tek tabaka oluşturması ve bu tabakanın kalınlığının ölçülmesinin yüzey alanı hesaplamasına izin vermesini içerir.

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon verilerinin karşılaştırmasını kolaylaştırmak amacıyla, denge bağıl basıncına karşı (p/p_0) adsorbant üzerine adsorbe edilen miktar (cm^3/g) arasındaki denge durumunu ifade eden grafiklerdir. Burada p denge basıncını ve p_0 saf adsorbantın ölçüm sıcaklığındaki doymuş basıncı temsil eder. IUPAC' ye göre, farklı tipteki gözenekli yapılar için adsorpsiyon izotermi altı tipte sınıflandırılmıştır (Şekil 3.2.)



Şekil 3.2. Gözenekli katılarda gözlenen adsorpsiyon izotermi tipleri [106]

I. tip adsorpsiyon izotermi, p/p_0 eksenine göre içbükeydir ve nispeten küçük dış yüzeylere sahip aktif karbonlar, zeolitler ve belirli gözenekli oksitler gibi mikro gözenekli katılar tarafından gözlemlenir. Adsorplanan miktarın yüksek bağıl basınç (p/p_0) değerlerinde sınır değere yaklaşması ile karakterize edilir.

II. tip adsorpsiyon izotermi, gözeneksiz veya makro gözenekli katılar için elde edilen izoterm biçimidir. Tip II izotermi, kısıtlanmamış tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyonu temsil eder. İzotermin neredeyse doğrusal orta bölümünün başlangıcı olan B noktası, genellikle tek tabakalı kaplamanın tamamlandığı ve çok tabakalı adsorpsiyonun başlamak üzere olduğu aşamayı belirtmek için alınır. BET izotermi Tip II biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka haricindeki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır.

III. tip adsorpsiyon izotermi, tüm aralığı boyunca p/p_0 eksenine göre dışbükeydir ve bu nedenle bir B noktası göstermez. Bu tür izotermi yaygın değildir, ancak kademeli eğrilik ve belirsiz bir B noktası olan izotermi veren bir dizi sistem (örneğin polietilen üzerindeki azot) vardır. Bu gibi durumlarda, adsorbat-adsorbat etkileşimleri önemli bir rol oynar.

IV. tip adsorpsiyon izoterminin karakteristik özellikleri, mezogözeneklerde gerçekleşen kılcal yoğunlaşma ile ilişkili olan histerezis döngüsü ve yüksek p/p_0 aralığında sınırlayıcı alımdır. Tip IV izoterminin başlangıç kısmı, gözeneksiz bir formda adsorbanın aynı yüzey alanında verilen adsorptifle elde edilen Tip II izoterminin karşılık gelen kısmıyla aynı yolu izlediği için tek katmanlı-çok katmanlı adsorpsiyona atfedilir. Tip IV izotermi birçok mezogözenekli endüstriyel adsorban tarafından verilir. BET metodu Tip IV adsorpsiyon izotermine uygulanabilir.

V. tip adsorpsiyon izotermi nadir olarak gözlemlenir. Adsorban-adsorbant etkileşiminin zayıf olması bakımından Tip III izotermiyle ilişkilidir, ancak bazı gözenekli adsorbanlarla elde edilir.

Adımların keskinliğinin sisteme ve sıcaklığa bağlı olduğu VI. tip adsorpsiyon izotermi, tek tip gözeneksiz bir yüzeyde kademeli çok katmanlı adsorpsiyonu temsil eder. Adım yüksekliği artık her adsorbe edilen katman için tek katman kapasitesini temsil eder ve en basit durumda iki veya üç adsorbe edilen katman için neredeyse sabit kalır.

Örneklerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları ve gözenek karakterizasyonu Quantachrome Corporation marka Autosorb-6 model yüksek vakum fiziksel sorpsiyon analiz cihazı ile gerçekleştirildi (Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkezi Laboratuvar, Ankara). Örnekler ölçüm öncesinde fiziksel olarak adsorbe olmuş nemin, uçucu moleküllerin uzaklaştırılması ve gaz giderme işlemi için vakum altında 150°C' da 4 saat bekletildi. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri 77,4 K' da gerçekleştirildi. Adsorpsiyon izotermi kullanılarak özgül yüzey alanları BET modeli uygulanarak belirlendi.

3.3.10. Dielektrik analizörü

Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, dielektrik sabiti (ϵ') göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır. Dielektrik sabiti (ϵ'), iki elektriksel yük arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini azaltan bir miktardır. Aynı zamanda, bir elektrik alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu da gösterir. Karmaşık dielektrik geçirgenlik $\epsilon^*(\omega)$, dielektrik sabitine bağlı boyutsal olmayan büyüklüktür (Eşitlik 3.1) ve bağlı geçirgenliğin gerçek kısmı $\epsilon'(\omega)$ (dielektrik sabiti) (Eşitlik 3.2) ve sanal kısmı $\epsilon''(\omega)$ (dielektrik kaybı) (Eşitlik 3.3) ile ifade edilir. Burada $\omega=2\pi f$ açısal frekans, $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m boşluğun dielektrik sabiti, $\epsilon(\omega)$ mutlak geçirgenlik ve $\sigma(\omega)$ iletkenliktir.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3.1)$$

$$\epsilon'(\omega) = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} \quad (3.2)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\omega\epsilon_0} \quad (3.3)$$

LCR (indüktans, kapasitans ve direnç) metre iki paralel elektrot arasına konulan malzemenin kapasitansını ölçerek dielektrik sabitini belirlemede kapasitans metodunu kullanır. Ölçülen kapasitans(C_p), direnç(R_p), elektrotların yüzey alanı(A), ve elektrotlar arası mesafe(d) bilgileri kullanılarak $\epsilon'(\omega)$ ve $\epsilon''(\omega)$ değerlerine eşitlik 3.4 ve eşitlik 3.5 ile sırasıyla ulaşılır.

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{dCp}{A\varepsilon_0} \quad (3.4)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{dCp}{\omega R p A \varepsilon_0} \quad (3.5)$$

Silikon yağında hazırlanan dispersiyonların dielektrik spektrumları 20 Hz–2 MHz frekans aralığında Agilent marka E4980A Precision model empedans analizörü (LCR metre) ile 16452A model sıvı test aparatı kullanılarak 25°C sabit sıcaklık ve 1 V sabit AC voltajda C_p - R_p modunda ölçüldü. Ölçümler sonucu elde edilen verilerden yukarıda verilen eşitlikler yardımı ile dielektrik sabiti (ε') ve dielektrik kayıp değerleri (ε'') frekansa bağlı olarak hesaplandı. Ölçümler en az 3 kez tekrarlandı.

3.3.11. Reometre

Hazırlanan dispersiyonların reolojik özellikleri tork reometresi (Thermo-Haake RS600 Rheometer, Almanya) kullanılarak, 35 mm çaplı paralel plaka ölçüm geometrileri arasında numunelerin 1,0 mm plakalar arası boşluğu dolduracak şekilde konulmasıyla kayma hızı kontrollü ve osilasyon testi ile 25°C' da incelendi. Numunelere ölçümler sırasında kontrollü elektrik alan, reometreye harici olarak bağlanan bir DC elektrik alan kaynağı (FUG Electronics HCL 14, Almanya) ile sağlandı. Belirli kayma hızı ($\dot{\gamma}$) aralığında hazırlanan farklı derişimlerdeki dispersiyonların kayma gerilimleri (τ) ve viskoziteleri (η) farklı elektrik alan kuvveti değerleri altında ölçülerek akış eğrileri elde edildi. Akış eğrileri Cho-Choi-Jhon (CCJ) model (Eşitlik 2.5) ile uydurularak, dispersiyonların akma gerilimi (τ_y) değerleri belirlendi. En yüksek τ_y değerine sahip dispersiyon için elektrik alan kuvvetine karşı tepki süreleri belirlendi. Bu ölçüm için sabit 1,0 s⁻¹ kayma hızı altında 30 s süre ile uygulanan farklı elektrik alan kuvvetleri altında elde edilen kayma gerilimi ve ardından 30 s süre ile elektrik alan kuvvetinin kaldırılması ile elde edilen kayma gerilimi değerlerinin zamana karşı değişimi tespit edildi. En yüksek τ_y değerine ulaşılan dispersiyonun viskoelelastik özellikleri osilasyon testleri ile farklı elektrik alan altında incelendi. Bunun için öncelikle dispersiyonun farklı elektrik alan altında lineer viskoelastik bölgeleri (LVEB) sabit 1 Hz frekansta kayma gerilimi taraması ile elastiklik modülü ölçümü ile tespit edildi. Ardından, dispersiyonun tespit edilen LVEB' lerde sabit kayma gerilimi altında frekansa bağlı elastiklik modül ve viskoz modül değerleri farklı elektrik alan kuvveti altında tespit edildi.

3.4. Dispersiyonların hazırlanması

Sep, A-Sep, LA-Sep ve GLA-Sep örneklerinin SO içinde dispersiyonları kütlece %2,5, %5,0, %7,5 ve %10,0 olacak şekilde dağıtılması ile dispersiyonları hazırlandı. Dispersiyon hazırlamadan önce örnekler ve SO vakum etüde 70°C' de 24 saat kurutuldu. Dispersiyonlar bir prob sonikatörü (Sonics, Vibracell, ABD) kullanılarak 20 Hz' de 30 s süre ile homojen hale getirildi ve reolojik, dielektrik ve dispersiyon kararlılığı deneylerinde kullanıldı.

3.5. Çökelmeme kararlılığı tayini

Bir dispersiyonun çökelmeye karşı kararlı olması bir ER akışkanın uygulanabilirliği için önemli bir kısıttır. Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO ve GLA-Sep/SO dispersiyonların en iyi ER performans sergiledikleri kütlece yüzde derişimde çökelmeme kararlılığı ölçümleri 25°C oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Ayrıca, çökelmeme kararlılığına derişim etkisini incelemek için en iyi ER performans sergileyen örneğin %2,5, %5,0, %7,5 ve %10,0 kütlece yüzde derişimlerdeki dispersiyonları da incelendi. 25 gün boyunca zamana karşı dispersiyonlarda meydana gelen tanecikçe zengin faz (a) ile SO' ca zengin faz yüksekliği (b) dijital bir kumpas ile ölçülerek çökelmeme kararlılığı oranı yüzdesi tanecikçe zengin fazın toplam dispersiyon yüksekliğine (a+b) oranı alınarak yüzde olarak aşağıda verilen Eşitlik 3.6 ile hesaplandı.

$$\text{Çökelmeme kararlılığı oranı yüzdesi} = \frac{b}{(a+b)} \times 100 \quad (3.6)$$



4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

Bu bölümde, dağılan faz olarak işlem görmüş sepiyolit örnekleri ve dağıtıcı ortam olarak polidimetilsiloksan (silikon yağı, SO) kullanılarak hazırlanan elektrik alan duyarlı dispersiyonlar için gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları karakterizasyon, çökelmeme kararlılığı, dielektrik ve elektoreolojik ölçümler olarak dört ana başlık altında tartışılmıştır.

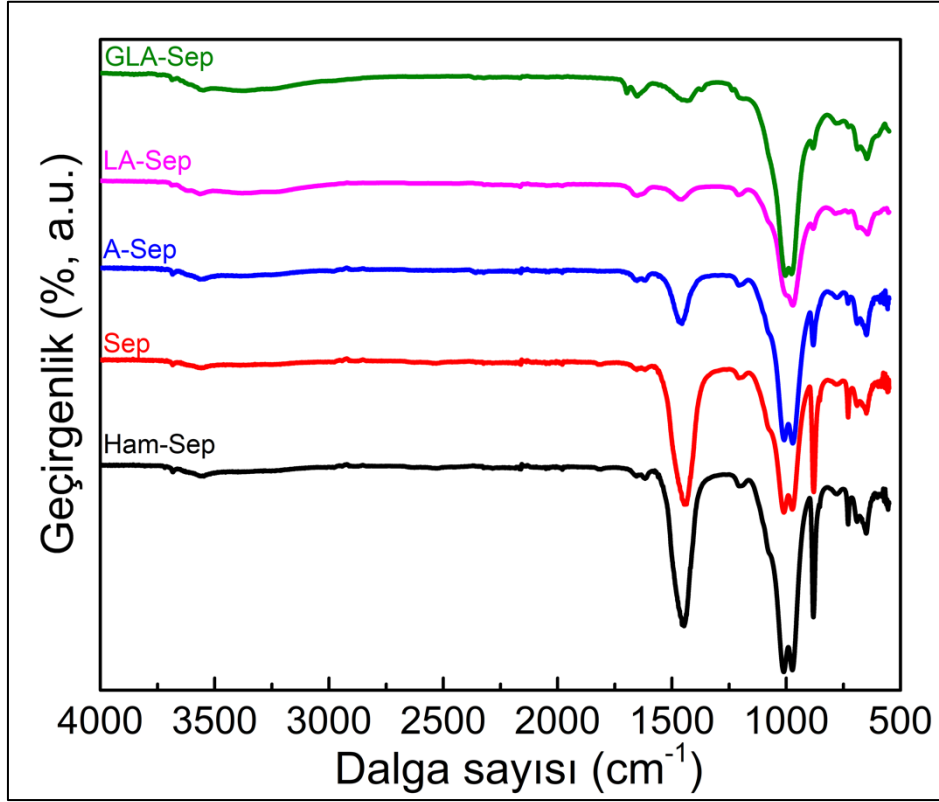
4.1. Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. ATR-FTIR spektrometresi analizi sonuçları

Ham sepiyolit, kaynağına bağlı olarak çeşitli mineraller ve/veya kil içerebilir. Bu safsızlıklar sepiyolit anizotropik yapısının sağladığı benzersiz özelliklerin etkin bir şekilde kullanılmasını engelleyebilir. Ayrıca, sepiyolit fiberleri arasındaki güçlü ikincil etkileşimler sepiyolit fiber kümeleri halinde bulunmasına neden olur. Bu nedenle ham sepiyolit, uygulama alanı için kullanılmadan önce saflaştırma ve etkin fiberlerin ayrılması (defibrilasyon) işlemlerine gerekirse tabi tutulur. Bu tez çalışmasında, anizotropik özelliklerinden elektoreolojik (ER) aktif malzeme olarak etkin bir şekilde faydalanmak için temin edilen ham sepiyolit (ham-Sep) ER akışkan hazırlanmadan önce ön yıkama-dekantasyon ve ardından asitle muamele işlemi ile saflaştırma, ardından defibrilasyon için liyofilizasyon ve öğütmenin etkisini incelemek için bilyalı değirmende öğütme işlemlerine maruz bırakılmıştır. Ön yıkama, asit muamelesi, liyofilizasyon ve öğütme işlemlerinden sonra sepiyolitte meydana gelen yapısal değişiklikler ATR-FTIR spektrumları ile izlenmiştir (Şekil 4.1).

Sepiyolit, trioktahedral yapısındaki Mg–OH bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklanan 3600 cm^{-1} civarında bir bantla karakterize edilir [107]. Ham-Sep, Sep, A-Sep ve LA-Sep örnekleri için, oktahedral tabakadaki Mg–OH gruplarının varlığına atfedilen yaklaşık 3680 cm^{-1} de gözlenen absorpsiyon bandının, ön yıkama, asitle muamele ve liyofilizasyon işleminden sonra muhafaza edilmesi saflaştırma işlemi sırasında sepiyolit yapısına zarar verilmediğini göstermiştir. Ayrıca 3558 cm^{-1} civarındaki bant sepiyolit yapısında koordine suya atfedilen O–H gerilmelerinden, 3417 ve 3256 cm^{-1} civarındaki bantlar suyun O–H gerilme titreşimlerinden, 1630 ve 1656 cm^{-1} civarındaki pikler zeolitik suyun bükülme modlarından kaynaklanmaktadır [108]. Ham-Sep’ de Si–O–Si bağındaki gerilme titreşimine

karşılık gelen 1190 cm^{-1} ' deki karakteristik pikin, ön yıkama sonrası elde edilen örnekte (Sep) 1094 cm^{-1} ' de ve asitle muamele sonrası elde edilen örnekte (A-Sep) 1197 cm^{-1} ' de hala korunduğu tespit edilmiştir.



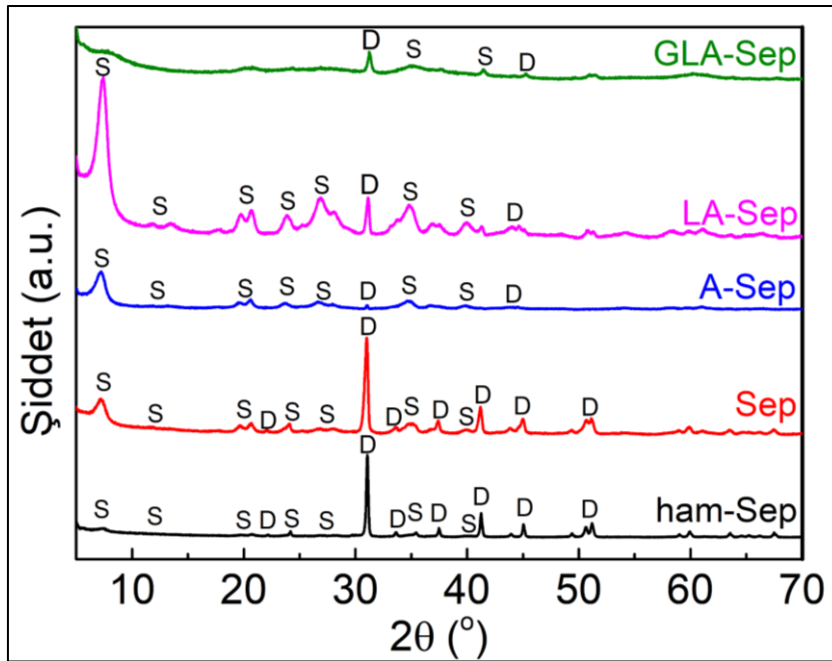
Şekil 4.1. Ham-Sep, Sep, A-Sep, LA-Sep ve GLA-Sep örneklerinin ATR-FTIR spektrumları

Diğer taraftan, ham-Sep ve Sep örneklerinde safsızlık olarak dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), varlığından kaynaklanan CO_3^{2-} 'nin gerilme ve eğilme titreşimlerine karşılık gelen 1445 , 882 ve 727 cm^{-1} civarında keskin pikler gözlenirken [109], A-Sep örneğinde bu piklerin şiddetinin önemli ölçüde azalması asitle muamele sonrası dolomitin büyük oranda başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermiştir. Böylece, Mg^{2+} iyonları varlığında pH'ın yaklaşık olarak 6 olacak şekilde sepiyolit asitle muamele edilmesi sepiyolit kimyasal yapısı bozulmadan başarılı bir şekilde saflaştırılabildiğini göstermiştir. LA-Sep spektrumu incelendiğinde A-Sep' de Si-O ve Si-O-Si gerilme şiddetlerine karşılık gelen 1461 cm^{-1} ' de gözlenen pik şiddetinde azalma ve 1019 cm^{-1} civarında gözlenen bandın daha düşük dalga sayısına (978 cm^{-1}) kayması liyofilizasyon ile lifler arasında artan boşluklar ve serbest lif sayısındaki artış ile lifler arasındaki etkileşim kuvvetlerinin azalmasına atfedilebilir [110].

GLA-Sep örneğinin FTIR spektrumu incelendiğinde, diğer sepiyolit örneklerinde gözlemlenen sepiyolit karakteristiktik oktahedral tabakadaki Mg–OH gruplarının varlığına atfedilen 3600 cm^{-1} civarındaki bantta pik yoğunluğunun azaldığı ve şerit kenarındaki Mg bölgelerine koordineli su moleküllerine atfedilen 3620 ve 3558 cm^{-1} civarındaki O–H bantlarında genişleme tespit edilmiştir. Bu bantların genişleme ve yoğunluk kaybı, oktahedral tabaka içindeki artan düzensizliğe atfedilebilir [51, 111]. Ayrıca 1210 ve 1078 cm^{-1} civarında gözlemlenen Si–O gerilme modlarına atfedilen bantların şiddetinde öğütme önceki haline göre artışlar gözlenmesi, Si–O alt kafesi içinde büyüyen bir yapısal bozukluğa atfedilir. FTIR spektrumu sonuçları doğrultusunda öğütme işlemi, sepiyolit kafes yapısının kısmen çökerek yapısal bozunma ile sonuçlanması bir sonraki başlıkta verilen XRD ve SEM sonuçları ile uyumluluk göstermektedir [112].

4.1.2. XRD analizi sonuçları

Ham-Sep, Sep, A-Sep, LA-Sep ve GLA-Sep örneklerinin XRD spektrumları Şekil 4.2.' de verilmiştir. Örneklerin kırınım desenleri Uluslararası Kırınım Veri Merkezi (ICDD 13-595) ile uyumlu 2θ değeri, $7,4^\circ$ kırınım açısında (sepiyolite(S) karşılık gelen) ve $31,0^\circ$ kırınım açısında (dolomite(D) karşılık gelen) ana pikler gözlemlenmiştir [113].



Şekil 4.2. Örneklerin XRD kırınım desenleri

Doğal sepiyolit genellikle kuvars ve talk minerali içerir ve bu istenmeyen içeriklerin etkili bir şekilde uzaklaştırılması için genellikle ön yıkama/dekantasyon yöntemi uygulanır [110, 114]. Bu çalışmada temin edilen ham-Sep, kuvars ve talk mineral safsızlıklarına karşılık gelen herhangi bir kırınım piki göstermese de ham-Sep örneğine yine de dekantasyon yöntemi uygulandı. Bununla birlikte, sepiyolit karakteristik [110] kristal düzleminin kırınım şiddetinin ($2\theta = 7,4^\circ$), ham-Sep ile karşılaştırıldığında artan kristalizasyon derecesine bağlı olarak arttığı, karbonat safsızlığına karşılık gelen piklerin, ön yıkama / dekantasyon işleminden sonra Sep örneğinde de korunduğu tespit edilmiştir [115].

Asitle muamele sonrası, sepiyolit katmanlı iki boyutlu kafes yapısının karakteristik [110] yansıma düzlemine karşılık gelen $7,4^\circ$ 'de gözlenen sepiyolit yansıma şiddeti ham-Sep ve Sep örneklerine kıyasla arttığı, dolomit varlığına karşılık gelen $31,0^\circ$ kırınım açısında gözlenen en şiddetli pikin neredeyse yok olması, karbonat safsızlıklarının etkili bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir [58].

LA-Sep örneğinde sepiyolit karakteristik [110] kristal düzlemine karşılık gelen $7,4^\circ$ de gözlenen pikin en şiddetli olması liyofilizasyon işleminin sepiyolit kristalinitesini arttırmasına atfedilmiştir. Sepiyolit dış yüzeylerde fiziksel olarak adsorbe olmuş su, kanallarda zeolitik su ve kümelenmiş kristal demetleri arasındaki su nedeniyle boşluklar vardır. Liyofilizasyon işlemi ile fiziksel olarak adsorbe su ve zeolitik su, sepiyolit sıfırındaki bir sıcaklıkta dondurulması ile buz hacminin artmasına ve sepiyolit lifsi yapısına zarar vermeden, sıkıca bağlı sepiyolit kümelerinin zayıf bağlı kristal lif demetlerine ayrılması ile bireyselleştirilmiş kristal lif oranının arttığı sonucuna varılabilir. Ayrıca karbonat safsızlığından kaynaklanan dolomit kırınım pikleri şiddeti de A-Sep dolomit kırınım pik şiddetine göre artış göstermiştir. Liyofilizasyon sadece sepiyolit kristal lif demetlerini ayırmakla kalmamış aynı zamanda artan su hacminin genleşme basıncı nedeniyle kristaller arasındaki mesafeyi daha da arttırması ile artık kalan dolomit karakteristik kırınım pikleri şiddetini de yükseltmiştir [58, 110].

GLA-Sep örneğinin kırınım deseni incelendiğinde, sepiyolite ait karakteristik kırınım piklerinin kaybolduğu ya da genişlediği, dolomite ait karakteristik piklerin kırınım şiddetinin diğerlerine göre az da olsa baskın olarak hala görüldüğü tespit edilmiştir. Öğürme işlemi ile kristal lif morfolojisinin büyük oranda parçalandığı ve bu durumun yapı amorfizasyonu ile sonuçlandığı çıkarımı yapılabilir. Cornejo ve Hermosin tarafından rapor edilen bir çalışmada

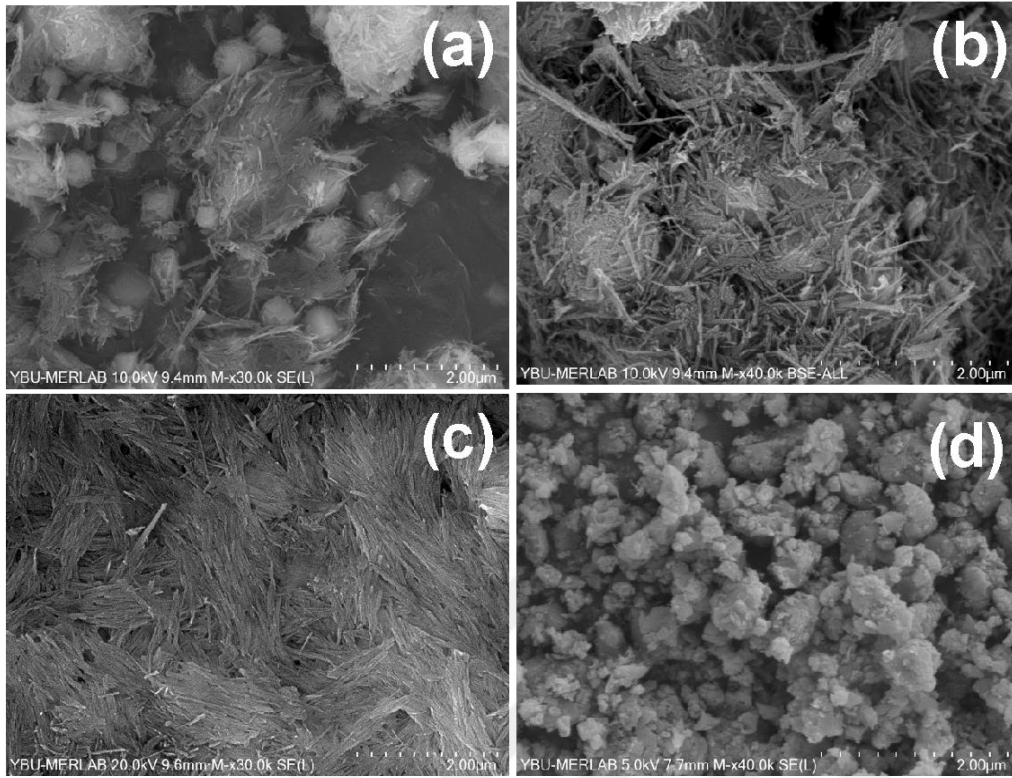
öğütme süresinin artışı sepiyolit kristal boyutunun küçülmesine ve artan kristal gerginliğine atfedilmiş ve sepiyolite ait kırınım açılarının kademeli olarak genişlediği rapor edilmiştir [51].

Örneklerin XRD kırınım spektrumları incelendiğinde sepiyolite uygulanan iyileştirme işlemleri içinde sepiyolit kristal yapısını en yüksek düzeyde koruyarak bireyselleştirilmiş lifler elde etmede liyofilizasyon işleminin en etkili yöntem olduğu ortaya çıkarılmıştır.

4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonuçları

Tanecik şekli ve geometrisi, bir malzemenin elektrik alan altında tepkisini etkileyen önemli parametreler arasındadır. Özellikle, anizotropik 1D tanecikler, daha güçlü polarize olabilirlik ve sürtünme kuvvetleri nedeniyle izotropik olanlarla karşılaştırıldığında daha yüksek ER aktivite ve dispersiyon kararlılığı sergilerler [116]. Sepiyolit, benzersiz anizotropik şekli ve üstün özellikleri nedeniyle ER aktif malzeme olarak kullanılmaya iyi bir adaydır. Doğal sepiyolit, yüksek boy-en oranına ve yüzey alanına sahip lifli bir morfolojiye sahiptir ve bu da lifli yapılar arasında güçlü etkileşimlerden dolayı kümelenmiş lif demetleri şeklinde doğada bulunmasına yol açar. Bu nedenle, 1D nanoboyutlu özelliklerinden etkin bir şekilde yararlanmak için, sepiyolit lif demetlerinin uygun yöntemler ile kristal yapıları ve lif uzunlukları korunarak ayrılması gerekmektedir [110].

Şekil 4.3, işlem görmüş sepiyolit örneklerinin SEM mikrograflarını göstermektedir. Sep'in SEM mikrografı (Şekil 4.3.a) ile kıyaslandığında A-Sep' in SEM mikrografı (Şekil 4.3.b), asitle muamele işleminin, yapıda safsızlık olarak yer alan karbonatların uzaklaştığını ve lif uzunluğunu etkilemeden fiber kümelerinden oluşan bir yapıya sahip olduğunu ve bu sonuçların XRD sonuçlarını desteklediğini göstermiştir. LA-Sep' in SEM mikrografı (Şekil 4.3.c) incelendiğinde liyofilizasyon işleminin fiber kümelerinin ayrılmasına, gözenekli ve etkin bireyselleştirilmiş liflerin elde edilmesine yol açtığını ortaya koymuştur. Öte yandan, Şekil 4.3.d, LA-Sep' in bilyalı değirmende öğütülmesi ile elde edilen GLA-Sep' de lifli yapıların kırılması ve parçalanması sonucu lifli yapının parçalandığını, düzensiz şekilli kompakt taneciklerden oluşan topaklanmış bir yapıya dönüştüğünü göstermiştir.

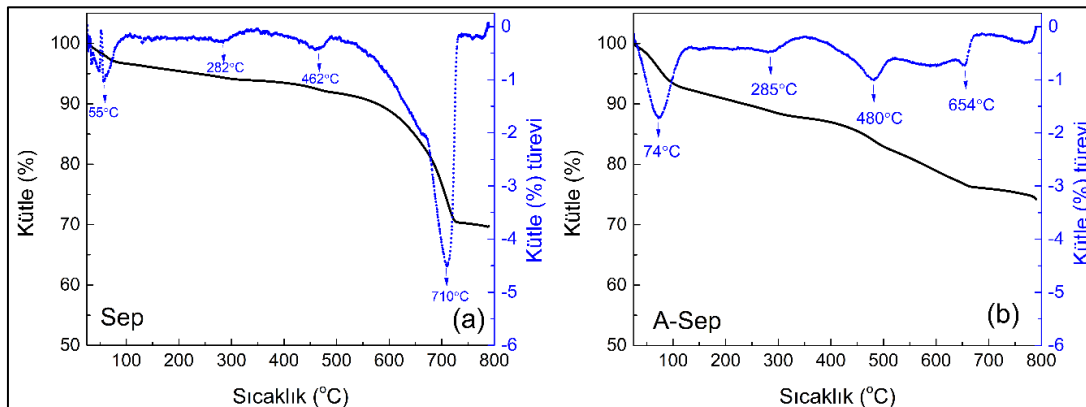


Şekil 4.3. (a) Sep, (b) A-Sep, (c) LA-Sep ve (d) GLA-Sep örneklerin SEM görüntüleri

Öğütme sırasında numunelere uygulanan dış mekanik kuvvetler, tanecikleri bir arada tutan kuvvetleri kırarak parçacık boyutunun küçülmesine neden olur. Öğütme süresi uzatıldığında, mekanik basınç ve sürtünme kuvveti tanecikleri daha yakın temasa zorlar, sonuçta temas noktalarında soğuk kaynak oluşmasına neden olabilir ve genellikle bu da yeniden topaklanmaya yol açar [46, 47, 112, 117]. Bir çalışmada Walczyk ve diğerleri, 10 dakika boyunca sepiyolit in öğütülmesinin, sepiyolit liflerinin kısalarak ayrılmasına yol açtığını, daha uzun (30 dakika ve 60) dakika öğütme sürelerinin uygulanmasının ise lifsi yapının kaybolarak düzensiz şekilli taneciklerin agregatları haline dönüşmesine yol açtığını rapor etmişlerdir [112]. LA-Sep' e uygulanan öğütme süresi literatür ile kıyaslandığında çok uzun sayılmasa da lifli yapıların tamamen parçalanması ve yeniden bir araya toplanarak agregat olmuş tanecikli bir yapıya dönüşmesi için yeterli olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, A-Sep' in liyofilizasyon işlemi sırasında buzun süblimleşmesi ile daha gözenekli ve kırılgan bir dokuya sahip olmasına ve böylece literatürle aynı sürelerdeki öğütme sonuçları kıyaslandığında aynı öğütme enerjisinin liyofilize yapıda daha yüksek oranda parçalanmaya yol açmasına ve boyutta daha fazla azalmaya ve düzensiz topakların oluşmasına neden olmasına atfedilmiştir.

4.1.3. Isıl analiz sonuçları

Sepiyolite uygulanan asitle muamele işlemi sonucu yapıdan uzaklaştırılan safsızlıkların miktarını belirlemek amacı ile Sep ve A-Sep örneklerinin ısı analizleri TGA ile Ar gazı atmosferinde incelendi ve elde edilen örneklerinin termogramları Şekil 4.4.' de verildi. Her iki örnek için 100°C ' un altında düşük sıcaklık bölgesinde tespit edilen ilk kütle kayıpları sepiyolit yapısına fiziksel olarak adsorbe olan nemin uzaklaştırılmasına atfedilmiştir [117]. Sep için maksimum bozunma sıcaklığı 282°C civarı ve A-Sep için 285°C ' da gözlemlenen kütle kayıpları litaratürle uyumlu olarak sepiyolit yapısındaki oktahedral tabakanın merkezinde magnezyum iyonlarına koordineli su moleküllerinin uzaklaşmasına atfedilmiştir [118, 119]. Sep ve A-Sep için maksimum bozunma sıcaklığı 462°C ve 480°C ' de gözlemlenen kütle kayıpları ise yapıdaki kristal suyun uzaklaşmasına atfedilebilir. Sep örneğinin maksimum bozunma sıcaklığı 710°C ' de gözlenen $490-700^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında tespit edilen %22' lik belirgin kütle kaybı yapıda safsızlık olarak bulunan ve bozunma sıcaklığı bu civarda olan dolomitin yapıdan uzaklaşmasına atfedilmiştir [120]. A-Sep için maksimum bozunma sıcaklığı 654°C 'da olan kütle kaybı Sep örneğine nazaran çok daha az, %6 olarak gözlemlendi. Bu da Sep yapısındaki dolomit esaslı karbonatların asitle muamele ile başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını (yaklaşık %16) desteklemektedir. 750°C üzeri sıcaklıklarda her iki örnek yapısında dehidroksilasyon meydana gelmiş ve yapı sıcaklık arttıkça termal bozunmaya uğramıştır. Sep için koordine, kristal su ve karbonatların uzaklaşması ile toplam kütle kaybı %30,4 iken A-Sep için %25,4' lük bir kütle kaybı kaydedilmiştir. A-Sep eldesinde Sep örneğine uygulanan asit ile saflaştırma işlemi karbonatların büyük çoğunluğunu başarılı bir şekilde uzaklaştırmış ve kristal yapıya zarar vermediği termal analiz sonuçları ile de doğrulanmıştır.

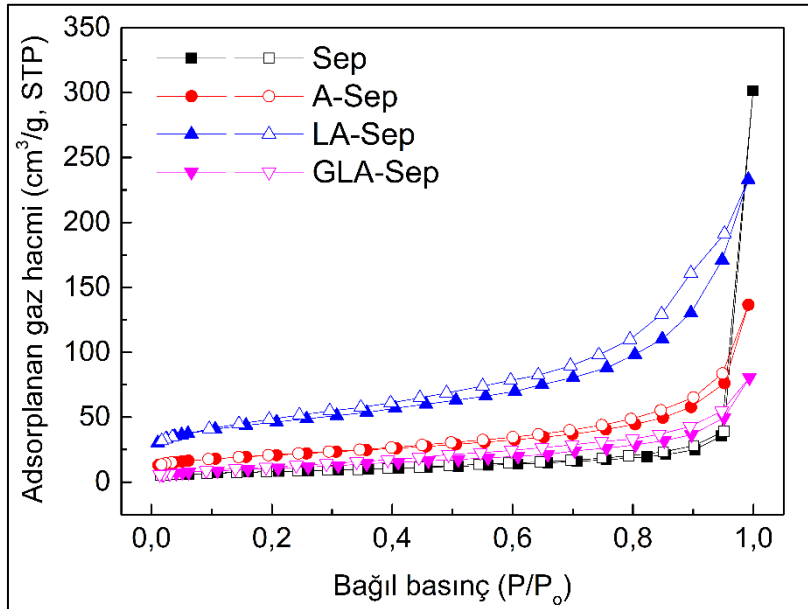


Şekil 4.4. (a) Sep ve (b) A-Sep örneklerin TGA termogramları

4.1.4. BET analizi sonuçları

Sepiyolite uygulanan işlemlerin özgül yüzey alanları Brunauer-Emmett-Teller (BET) çok noktalı analiz yöntemiyle 77 K' de azot adsorpsiyonu izoterminden yararlanılarak tespit edildi. Ayrıca azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri kullanılarak gözeneklilikleri belirlendi. Toplam gözenek hacmi, $(p/p_0)=0,99$ ' da adsorbe olan azot gazı miktarından hesaplandı ve mikrogözenek hacmi, desorpsiyon izotermine Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modeli kullanılarak hesaplandı.

Şekil 4.5, Sep, A-Sep, LA-Sep ve GLA-Sep örneklerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerini göstermektedir ve tüm örnekler IUPAC' a göre mezogözenekli yapıların varlığını gösteren H3 tipi histerizi döngüsüne sahip Tip IV izotermi sergilemiştir. Tip IV izotermine karakteristik özelliği, mezogözeneklerde (2 nm ile 50 nm gözenek genişliğine sahip) meydana gelen kılcal yoğunlaşma ile ilişkili histerizi döngüsü ve yüksek p/p_0 aralıklarında gaz adsorpsiyonunun sınırlandırılmasıdır [106]. BET özgül yüzey alanları Sep, A-Sep, LA-Sep ve GLA-Sep örnekleri için sırasıyla 28,15 m²/g, 72,21 m²/g, 162,3 m²/g ve 35,9 m²/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Sep, A-Sep, LA-Sep ve GLA-Sep örneklerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

Saflaştırma ve liyofilizasyon işlemi sepiyolitın özgül yüzey alanını arttırmıştır. Liyofilizasyon işlemi fiber yapılar arasındaki boşlukları arttırarak yani liflerin serbest hale getirilmesini sağlayarak, LA-Sep'in A-Sep' e göre yüzey alanının yaklaşık 2,3 kat artmasına yol açmıştır. Bilyalı değirmen ile mekanik öğütme ise lif yapısını bozduğundan dolayı LA-Sep'in özgül yüzey alanının yaklaşık 4,5 kat düşmesine yol açmıştır [50, 52]. BJH gözenek hacimleri ise Sep, A-Sep, LA-Sep ve GLA-Sep örnekleri için gram başına sırasıyla 0,055 cm³, 0,211 cm³, 0,355 cm³ ve 0,128 cm³ olarak tespit edilmiştir. Saflaştırma ve liyofilizasyon gözenek hacmini arttırırken bilyalı değirmende öğütme işlemi sepiyolitın özgül yüzey alanında azalmaya ve gözenek hacminin düşmesine neden olmuştur. Öğütme işleminin tanecik boyutunda küçülmeye ve özgül yüzey alanında artışa genellikle yol açtığı bilinmektedir. Ancak öğütme işlemi ile özgül yüzey alanında gözlenen bu düşüş, malzemedeki iç gözenek ağının öğütme işlemi sırasında tahrip edilerek kırılmasına ve gözeneklerin tıkanmasıyla özgül yüzey alanının ve gözenek hacminin düşmesine atfedilmiştir [112].

Daha önce yapılan bir çalışmada Türkiye Polatlı-Eskişehir yöresinden temin edilen sepiyolit örneklerinin yapılan BET yüzey alanı değerlerinin 83-350 m²/g arasında değişim gösterdiği rapor edilmiştir [121-123]. Suarez ve diğerleri tarafından farklı bölgelerden temin edilen sepiyolit örneklerinin yüzey özelliklerinin değişkenliğini tespit etmek için yapılan bir çalışmada Türkiye, Çin ve İspanya bölgelerinden temin edilen 22 farklı sepiyolit örnekleri incelenmiş ve örneklerin ~75-400 m²/g aralığında özgül yüzey alanına sahip oldukları rapor edilmiştir. Yüzey özelliklerinde rapor edilen bu geniş aralık sepiyolitte bireysel liflerin uzunluğu ve kristalinite gibi özelliklerindeki farklılıkların yüzey özelliklerini etkilemesine atfedilmiştir. Literatürde sepiyolitın yüzey alanının geniş bir aralıkta rapor edilmesi, yalnızca bu malzemelerin analizi için farklı ön işlem ve süreçlerden geçirilmesinden değil, aynı zamanda farklı jeolojik kökenlerden elde edilmesinden de kaynaklanmaktadır. Ayrıca aynı yerden temin edilen örnekleri değil aynı zamanda aynı örnekten alınan numuneleri inceleyerek de çok farklı sonuçlar elde edilebileceği rapor edilmiştir [124].

Zhou ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada mikrodalga destekli asit ile muamele yöntemi ile saflaştırılan sepiyolit örnekleri suda dağıtılmış, santrifüj edilmiş ve çökelti doğrudan -50°C' de 0,009 mmHg' lik bir vakum altında liyofilizatörde 4, 8, 12 ve 24 saat boyunca liyofilize edilmiş ve edilen sepiyolit örneklerin BET özgül yüzey alanı değerlerinin sırasıyla 84,9 m²/g, 102,6 m²/g, 144,3 m²/g ve 127,6 m²/g olduğu rapor edilmiştir. Yüzey

alanının liyofilizasyon süresinin 12 saate kadar artması ile artış gösterdiği tespit edilmiş. Liyofilizasyon süresi 24 saate çıkarıldığında liyofilize edilen örnekte gözlenen yüzey alanı azalması liyofilizasyon süresinin arttırılmasıyla gözenek yapısının çöküşüne atfedilmiştir [58].

4.2. Dielektrik Spektrumu Analizi Sonuçları

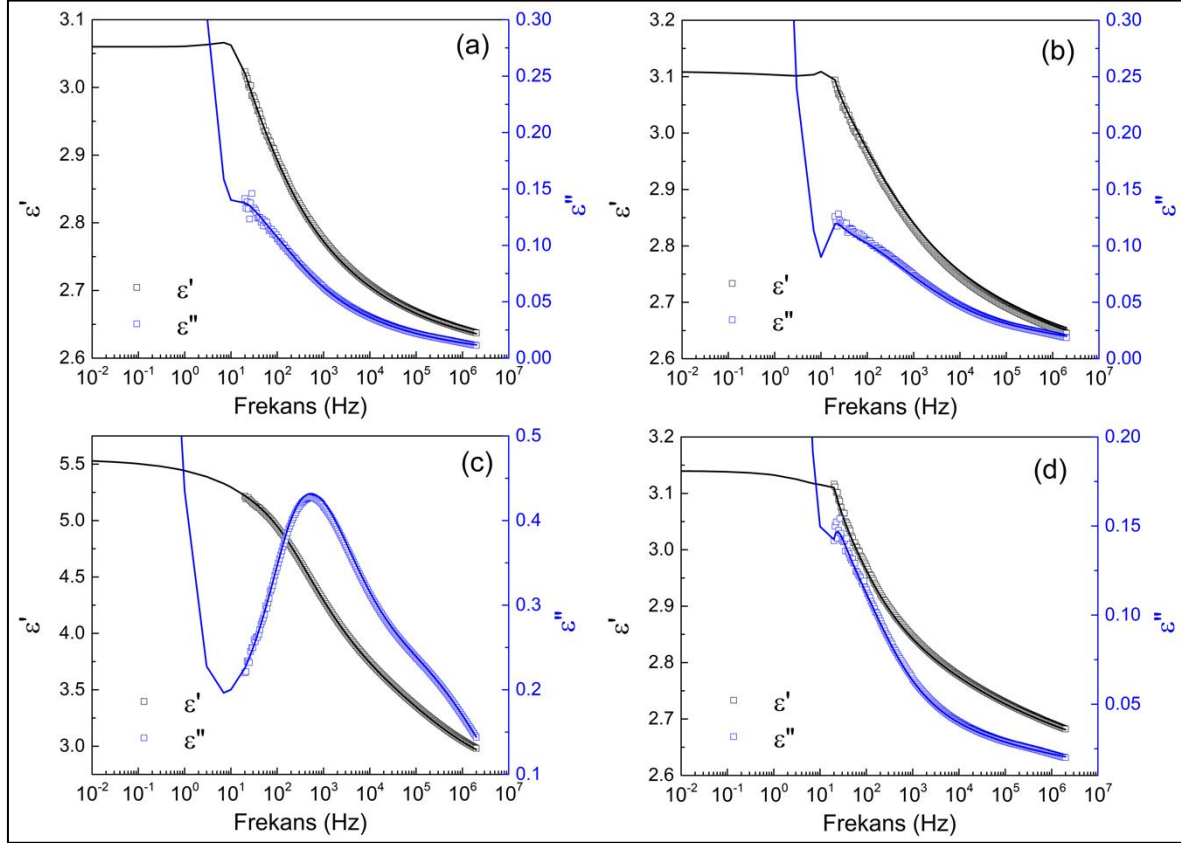
Bir ER akışkan dış elektrik alanına maruz bırakıldığında dağıtılan tanecikler ile yalıtkan dağıtıcı ortam arasında gerçekleşen elektronik, atomik polarizasyondan ziyade asıl arayüzey polarizasyonu ER etkide rol oynamaktadır [125]. Dielektrik spektrumları polarizasyon mekanizması, polarlanabilirlik ve durulma zamanı ER akışkanların elektriksel özellikleri ve elektrik altında akış özelliklerini değerlendirmede önemli bilgiler sunmaktadır.

Dağıtılan taneciklerin dağıtıcı ortamda yüksek polarlanabilirliği daha güçlü elektrostatik çekim kuvveti ile sonuçlanırken ER performansı da artırır. Diğer taraftan dispersiyonun durulma zamanı (ve durulma frekansı) dispersiyonun elektrik alana tepki süresi, kararlı ve güçlü fibril benzeri yapıların oluşması ile genellikle ilişkilidir. Durulma zamanı ile durulma frekansı ters orantılıdır. Deneysel çalışmalar güçlü ER etkiye ulaşmada ne çok yüksek ne de düşük polarizasyon hızının faydalı olduğunu göstermiştir [125]. ER akışkanın durulma frekasının 10^2 ile 10^5 Hz arasında olması genellikle iyi bir ER etki elde etmede önerilmektedir [126, 127]. Bu aralığın üzerinde durulma frekansı (kısa durulma zamanı) gözlenmesi durumunda kayma deformasyonu sırasında yeterli tanecik polarizasyonu ile sonuçlandırılmadığından kırılan zincirimsi yapıların tekrar düzenlenmesi engellenebilirken, bu aralığın altında durulma frekansına (uzun durulma zamanı) sahip olması durumunda ise tanecikler arasında itme etkileşimi baskın olmakta ve zincir benzeri yapıları kararlılığı düşmekte ve ER etki zayıflamaktadır [125, 127, 128].

İşlem görmüş sepiyolit örneklerin dispersiyonlarının (%10), dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı spektrumları Şekil 4.6' da görülmektedir. Dispersiyonların deneysel karmaşık dielektrik geçirgenliği $\varepsilon^*(\omega)$, Havriliak-Negami eşitliği (Eşitlik 4.1) ile uydurulmuştur [129, 130].

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{A_j}{[1+(i\omega\tau_j)^{\alpha_j}]^{\beta_j}} - i\left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega}\right) \quad (4.1)$$

Eşitlikte, ω : açısal frekans ($\omega = 2\pi f$, f : uygulanan frekans), ϵ_∞ : yüksek frekansta dielektrik sabitinin limit değeri, A_j ilgili durulma zamanlarına karşılık gelen Havriliak-Negami dağılım genlikleri, τ_j , α_j , ve β_j , ilgili durulma zamanı ve üsleridir.



Şekil 4.6. (a) Sep/SO, (b) A-Sep/SO, (c) LA-Sep/SO ve (d) GLA-Sep/SO için dielektrik spektrumları. Çizgiler HN eşitliğine göre uydurulmuş eğrilerdir

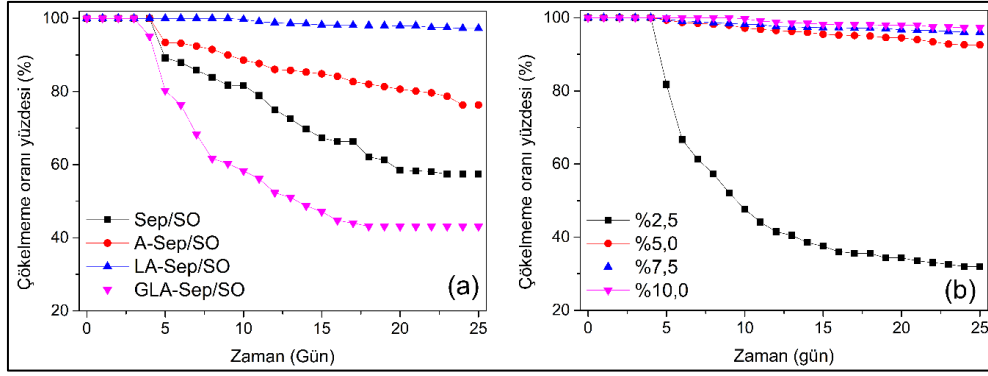
Modele uydurulan dielektrik spektrum eğrileri, düşük ve yüksek frekansları da kapsayacak şekilde geniş bir dielektrik spektrum aralığını sağlayarak dielektrik parametrelerin hesaplanmasını kolaylaştırmaktadır. Düşük (ϵ_s) ve yüksek (ϵ_∞) frekans limitlerindeki dielektrik sabiti (ϵ') değerleri arasındaki fark ($\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$) bir malzemenin ulaşılabilir polarlanabilirliğinin ya da dielektrik durulma kuvvetinin bir ölçüsüdür. Durulma süresi değeri ise malzemenin elektrik alanına tepki süresi ile ilgilidir. Sep/SO, A-Sep-SO ve GLA-Sep/SO benzer dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı spektrumları sergilerken, LA-Sep/SO dispersiyonunda belirgin bir $\Delta\epsilon$ artışı ve 10^2 ile 10^5 Hz arasında belirgin bir dielektrik durulma piki gözlenmiştir. $\Delta\epsilon$ sıralaması şu şekilde tespit edilmiştir: $\Delta\epsilon_{\text{LA-Sep}} = 2,559 > \Delta\epsilon_{\text{GLA-Sep}} = 0,459 > \Delta\epsilon_{\text{A-Sep}} = 0,454 > \Delta\epsilon_{\text{Sep}} = 0,424$.

LA-Sep/SO dispersiyonun diğer sepiyolit örneklerine kıyasla belirgin ve daha yüksek frekansta durulma piki sergilemesi ve daha hızlı durulma zamanına sahip olması ile yüksek ulaşılabilir polarize olabilirlik ($\Delta\epsilon$) sergilemesi, liyofilizasyon ile sepiyolit fiberlerinin etkili defibrilasyonuna ve böylece tanecik anizotropisinin polarize olabilirliğe etkin katkılar sağlamasına atfedilebilir. Böylece LA-Sep tanecikleri elektrik alan altında daha hızlı ve daha kuvvetli arayüzey polarizasyonu oluşturarak daha güçlü elektrik alan indüklenmiş yapılar oluşturmuştur ve elektrik alan altındaki reolojik ölçümlerin sonuçları da bu sonuçlar ile uyumludur. Ayrıca artan yüzey alanı ve gözeneklilik LA-Sep'in yüzey polarizasyon tepkisini geliştirerek polarizasyonun kolay ve verimli aktarımını sağlamaya katkıda bulunmuştur. Benzer şekilde mezogözenekli karbon esaslı yapıların mikrogözenekli karbon-esaslı analoguna göre daha yüksek dielektrik durulma kuvveti sergilediği literatürde rapor edilmiştir [131].

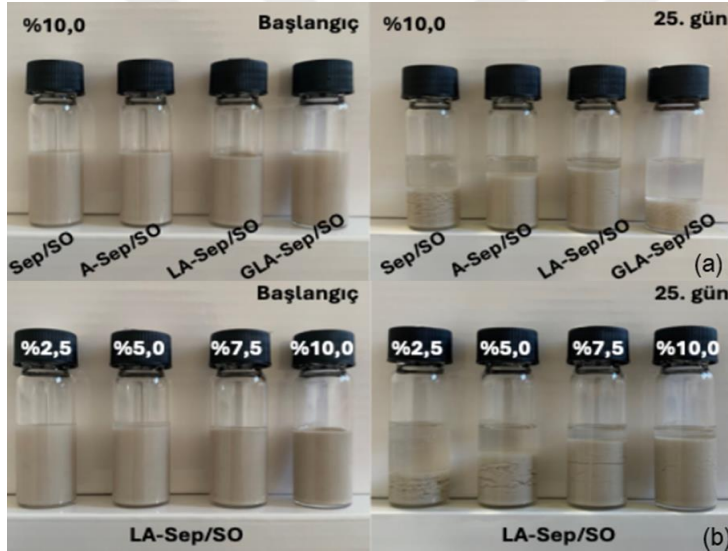
4.3. Çökelmeme Kararlılığı Sonuçları

Dispersiyon kararlılığı, ER akışkanları endüstriyel uygulama alanlarında uzun vadeli kullanımda değerlendirmek için önemli kriterlerden birisidir. Kararsız bir dispersiyon, zamanla yerçekimi kuvveti etkisiyle çökmeye meyillidir ve kolloidal kararsızlık aynı zamanda ER performansın büyük oranda zayıflamasına yol açar. Literatürde dispersiyon kararlılığını arttırmak için rapor edilen pek çok çalışma dağıtılan taneciklerin doğası, morfolojisi, yüzey özellikleri, sürekli fazın türü ve viskozitesi, dispersiyona herhangi bir yüzey aktif maddenin eklenip eklenmemesi, dağıtıcı sıvı ortam ile dağıtılan tanecikler arasındaki yoğunluk farkı gibi faktörler dispersiyon kararlılığını etkileyen önemli parametreler olduğunu göstermiştir [8].

Dispersiyon kararlılığı ölçümlerinde, dispersiyonda dağılmış tanecikler yerçekimi etkisi ile yavaş yavaş kabın tabanına çökerler ve zamanla dağıtılan fazca zengin kısmın üzerinde nispeten daha berrak dağıtıcı sıvı kalır. 25 gün boyunca çökme durumları takip edilen sabit kütlece yüzde derişimdeki (%10,0) dispersiyonlar için zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplanan çökelmeme kararlılığı oranı yüzdesi grafiği Şekil 4.7.a' da ve 1. ve 25. gün sonunda dispersiyonların görsel fotoğrafı Şekil 4.8.a' da verilmiştir.



Şekil 4.7. (a) Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO, GLA-Sep/SO dispersiyonların sabit derişimde (%10,0) zamanla çökelmeme oranı yüzdesi değışimi ve (b) %2,5, %5, %7,5 ve %10,0 derişimdeki LA-Sep/SO dispersiyonların zamanla çökelmeme oranı yüzdesi değışimi



Şekil 4.8. (a) Sabit derişimde (%10,0) Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO, GLA-Sep/SO dispersiyonlarının başlangıç ve 25. gün sonunda görsel fotoğrafı ve (b) %2,5, %5,0, %7,5, %10,0 derişimlerdeki LA-Sep/SO dispersiyonlarının başlangıç ve 25. gün sonundaki görsel fotoğrafı

Dispersiyon kararlılığına sepiyolite uygulanan iyileştirme işlemlerinin etkisi kıyaslandığında, çökelmeme oranı yüzdesi Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO ve GLA-Sep/SO dispersiyonları için 25 günün sonunda sırasıyla %58, %76, %97 ve %43 olarak tespit edilmiştir. LA-Sep/SO dispersiyonunda gözlenen bu artış liyofilizasyon işlemi ile etkin defibrilasyon işlemine ve artan yüzey alanına atfedilebilir. Bunun dışında mekanik bilyalı değirmen ile öğütme işlemi sonucunda GLA-Sep' in, işlem görmemiş Sep/SO ile kıyaslandığında daha düşük dispersiyon kararlılığına sahip olması, öğütme ile lif yapısının

kaybolmasına ve taneciklerin boyutunun küçülerek kaynaşmasıyla kolay agregasyona yol açmasına atfedilebilir.

En iyi çökelme oranı yüzdesine ulaşılan LA-Sep/SO dispersiyonu için farklı derişimlerde de çökelme oranı yüzdesinin zamanla değişimi incelenmiştir (Şekil 4.7.b) ve 1. ve 25. gün sonunda dispersiyonların görsel fotoğrafı Şekil 4.8.b' de verilmiştir. Ayrıca başlangıç ve 25. günün sonunda incelenen dispersiyonların görsel fotoğrafları Şekil 4.7' de görülmektedir. 25 gün sonunda %2,5, %5, %7,5 ve %10 derişimdeki LA-Sep/SO dispersiyonların çökelme oranı yüzdesi değerleri sırasıyla %32, %92, %96 ve %97 olarak tespit edilmiştir. Zamanla çökelme oranı yüzdesi LA-Sep/SO dispersiyonu için düşük derişimlerde daha hızlı; yüksek derişimlerde daha yavaş bir denge değerine ulaştığını göstermiştir. Bu durum, artan derişim ile dispersiyon viskozitesindeki artışın yanı sıra dağılmış faz ile dispersiyon ortamı arasındaki artan tanecik-tanecik itme etkileşimlerine de atfedilebilir. Düşük derişimlerde ise dağıtılan tanecikler üzerine etki eden yer çekimi kuvveti baskın olup daha düşük dispersiyon kararlılığı gözlenmiştir [116, 132]. Yin ve diğerleri yaptıkları bir çalışmada poli(anilin)/SO dispersiyonun dispersiyon kararlılığına tanecik geometrisinin etkisini sabit kütlece %10 derişimde incelemiş ve fiber yapıda poli(anilin) örneğinin %77, tanecikli yapıdaki analogunun %43 çökelme oranı yüzdesine sahip olduğunu rapor etmiştir [80]. Dispersiyon kararlılığındaki bu artış özellikle yüksek tanecik derişimlerinde azalan çökelme hızına ve fiber yapıda tanecik geometrisinden dolayı daha yüksek sürükleme indeksine sahip olmasına atfedilmiştir.

Kutalkova ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada kütlece %5, %10 ve %15 derişimlerde hazırlanan herhangi bir işlem görmemiş sepiyolit/SO dispersiyonlarının 200 saat (yaklaşık 8 gün) süre ile çökelme kararlılıkları incelenmiş ve 200 saat sonunda çökelme oranı yüzdeleri sırasıyla %75, %93 ve %100 olarak tespit edilmiştir. En yüksek derişimde çökelmenin bastırılması ile sonuçlanan bu durum artan derişim ile silikon yağında dağıtılan sepiyolit parçacıklarının, harici bir elektrik alanı yokluğunda bile belirgin akma gerilimine sahip katımsı jel benzeri bir yapı oluşturmaya atfedilmiştir [17]. Yapılan bu tez çalışması ile elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında, kütlece %10,0 derişimdeki LA-Sep/SO 25 günün sonunda %97 çökelme oranı yüzdesine ulaşılırken, Kutalkova ve diğerlerinin yaptığı çalışmada sadece yaklaşık 8 gün sonunda kütlece %10,0 derişimdeki sepiyolit/SO dispersiyonunun %93 çökelme kararlılığı gösterdiği rapor edilmiştir. Diğer taraftan 8 gün sonunda bile %10,0' luk LA-Sep dispersiyonu %98 çökelme yüzdesi göstermesiyle

literatürde rapor edilen değerlerde iyileştirme yapıldığı bu tez çalışması ile ortaya çıkarılmıştır. LA-Sep/SO dispersiyonunun yüksek çökelmemeye kararlılığı ile ER akışkan olarak endüstriyel uygulama alanlarında uzun vadeli kullanımlarda umut vadecici bir dispersiyon olduğu önerilmektedir.

4.4. Elektroeolojik Ölçüm Sonuçları

4.4.1. ER akışkanda dağılan faza uygulanan işlemlerin akış davranışları üzerine etkisi

Bu çalışmada, ER akışkan hazırlamada dağılan faz olarak kullanılan sepiyolite uygulanan saflaştırma, liyofilizasyon ve bilyalı değirmende öğütme işlemlerinin elektrik alan indüklenmiş reolojik özellikleri üzerine etkisini incelemek amacı ile sabit kütlece yüzde derişimde (%10) SO içinde hazırlanan işlem görmüş sepiyolit örneklerin dispersiyonlarının kontrollü kayma hızına karşı farklı elektrik alan kuvvetleri altında kayma gerilimi ve viskozite değerleri ölçülmüş ve elde edilen akış eğrileri Şekil 4.9 da verilmiştir. Çalışılan kayma hızı aralığında dispersiyonların akış davranışlarını değerlendirmek amacı ile Eşitlik 4.2' de verilen Cho-Choi-Jhon (CCJ) model [96] uygulanmıştır ve akma gerilimleri CCJ modele göre belirlenmiştir. Bu eşitlikte, τ kayma gerilimi, τ_y akma gerilimi, η_∞ yüksek kayma hızındaki viskozite, $\dot{\gamma}$ kayma hızı, t_1 ve t_2 zaman sabitleri, α kayma gerilimindeki azalmayla ilgili bir sabit, β ise 0 ile 1 arasında olan bir sabittir.

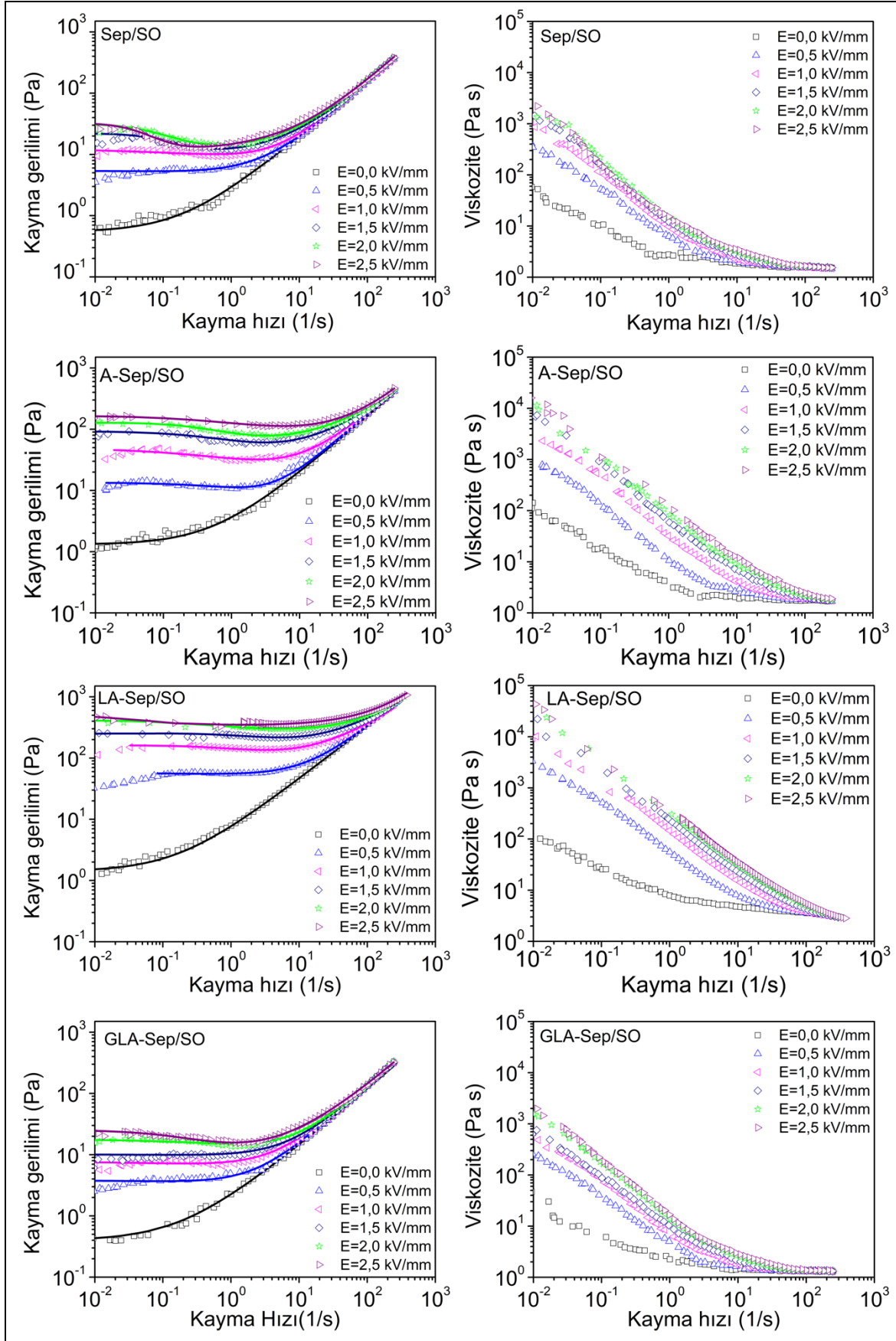
$$\tau = \frac{\tau_y}{(1+(t_1\dot{\gamma})^\alpha)} + \eta_\infty \left(1 + \frac{1}{(t_2\dot{\gamma})^\beta}\right)\dot{\gamma} \quad (4.2)$$

Bir ER akışkanda yalıtkan bir dağıtıcı ortamda rastgele dağıtılmış tanecikler dışarıdan uygulanan elektrik alan uygulanması ile polarize olup elektrik alan doğrultusunda yönlenererek elektrostatik olarak birbirlerini çekerler ve elektrotlar arasında zincir/sütun benzeri ya da ağsı yapılar oluştururlar. Düşük kayma hızı bölgesinde, uygulanan elektrik alanın etkisi ile tanecikler arasındaki elektrostatik kuvvetler hidrodinamik kuvvetlerden baskın olduğundan kayma gerilimi yüksektir ve kayma hızı tanecikler arasındaki elektrostatik kuvvetler nedeni ile oluşan zincir/sütun yapıları kırmak için yetersiz kalmaktadır. Böylece eğri, düşük kayma hızı değerlerinde yüksek kayma gerilimi değerlerini korumaktadır. Bununla birlikte, orta kayma hızı değerleri aralığında, kayma gerilimine karşı kayma hızı eğrisi, kayma hızı ile zincir/sütun benzeri yapıların bozulma hızı ile yeniden

oluşma hızı arasındaki yarışa bağlıdır. Eğer bir denge var ise belirli kayma hızı aralığında kayma gerilimi hidrodinamik kuvvetler baskın olana kadar sabit kalır. Belirli bir kayma hızı değerinden sonra kayma gerilimi kayma hızı ile artış gösterir ve oluşan elektrik alan indüklenmiş yapılar kayma hızı ile hidrodinamik kuvvetler tarafından bozularak Newton tipi akışkan davranışı gözlemlenir. Diğer taraftan eğer orta kayma hızı değerleri aralığında hidrodinamik kuvvetler elektrostatik kuvvetlere baskın gelip zincir/sütun benzeri yapıların oluşum hızı yıkım hızından düşük olur ise kayma hızı ile kayma geriliminde azalmalar gözlenir. Belirli bir kayma hızından sonra da artık zincir/sütun benzeri yapılar hidrodinamik kuvvetler tarafından yeniden oluşmasına zaman kalmadığından tamamen bozularak elektrik alanının akış davranışı üzerindeki etkisi ihmal edilebilir hale gelir ve Newtonian tipi akışkan davranış gözlenir.

Lifsi yapıda olmayan dolomit gibi safsızlıkların asitle muamele ile uzaklaştırılması ile elde edilen A-Sep' in SO içindeki dispersiyonunun elektrik alan altındaki davranışı Sep/SO dispersiyonuna göre belirgin bir şekilde iyileşmiştir. Saflaştırma sonrası liyofilizasyon işlemi ile sepiyolit fiberlerinin etkin bir şekilde ayrılması ile LA-Sep/SO dispersiyonun elektrik alan indüklenmiş akma gerilimi değerinde önemli artışlar gözlenmiştir. Diğer taraftan öğütme işlemi sepiyolit in ER performansına negatif yönde etki etmiş ve GLA-Sep/SO dispersiyonun akış davranışı yaklaşık olarak sepiyolit in işlem görmemiş haline benzer olup, akma gerilimi değeri öğütülmeden önceki (LA-Sep/SO) haline göre de oldukça düşmüştür. Bu sonuç öğütme sonucu artık sepiyolit in fiber yapısının korunmadığına ve tersinmez olarak tanecik agregasyonu birim hacimdeki tanecik sayısının azalması ile düşen tanecik-tanecik etkileşmesine atfedilebilir.

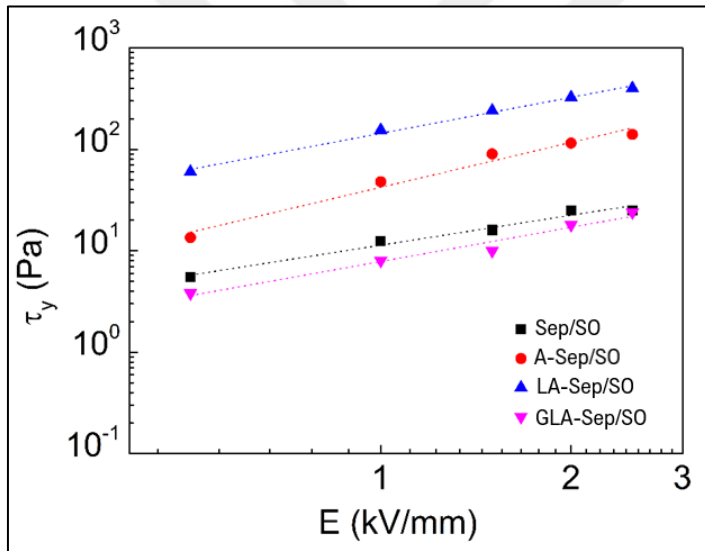
ER akışkan hazırlamada dispersiyon hazırlamadan önce dağılan faza genellikle istenilen homojen ve mikron, mikron altı tanecik boyutu aralığına getirmek ve ER performansı arttırmak için mekanik öğütme işlemi uygulanmaktadır. Fakat bu çalışma, ER akışkanlarda dağılan faz olarak sepiyolit gibi anizotropik yapıya sahip tanecikler için öğütme işleminin ER performansını belirgin bir şekilde düşürdüğünü ortaya çıkarmıştır. Bu da bize özellikle anizotropik yapıların mekanik öğütme sonucu ER performansını da etkileyebileceğinin göz önünde bulundurulması gerekliliğini ortaya koymuştur. Sonuç olarak, en yüksek τ_y değeri $E = 2,5 \text{ kV/mm}$ 'de LA-Sep/SO için 400 Pa ve en düşük τ_y değeri $E = 2,5 \text{ kV/mm}$ 'de GLA-Sep/SO için 23,5 Pa olarak belirlenmiştir.



Şekil.4.9. Uygulanan farklı elektrik alan altında Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO ve GLA-Sep/SO için kayma gerilimi üzerine kayma hızının etkisi (%10,0)

Tüm dispersiyonların kayma hızı artışı ile viskozitede bir azalma gözlenmesi davranışı olarak tanımlanan kayma incilmesi akışı, elektrik alan uygulandığında ($E \neq 0$ kV/mm) ve elektrik alan uygulanmadığında ($E = 0$ kV/mm) tüm dispersiyonlar için gözlenmiştir. Ayrıca tüm dispersiyonlarda artan elektrik alan kuvveti ile viskozitelerin artış gösterdiği belirlenmiştir.

Makroskobik akışın başlangıcından önce bir numuneye uygulanması gereken kayma gerilimi olarak tanımlanan akma gerilimi (τ_y), bir ER akışkanda elektrik alanı indüklenmiş yapının gücünün değerlendirilmesinde önemli bir göstergedir [17]. Şekil 4.10, sabit derişimde (%10,0) dispersiyonlara uygulanan elektrik alan kuvveti ile τ_y ' nin değişimini göstermektedir.



Şekil.4.10. Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO ve GLA-Sep/SO için akma geriliminin uygulanan elektrik alan kuvveti ile değişimi (%10,0, $E = 2,5$ kV/mm)

Çalışılan tüm dispersiyonların τ_y değerleri uygulanan elektrik alan kuvveti ile artış göstermiştir. Güç yasası modelinden, $\tau_y = qE^\alpha$, genellikle elektrik alan kuvvetiyle elektrik alan indüklenmiş yapı oluşumunun arkasındaki mekanizmayı incelemekte faydalanılır [133]. Burada α üssü, indeks parametresi olarak adlandırılır ve değeri ER etkisinin mekanizmasında temel etkinin iletkenlik mi yoksa polarizasyon modeli mi olduğunun bir göstergesi olarak dikkate alınırken, q katsayısı ise elektrik alan indüklenmiş yapıların iç yapı kuvveti ile ilgilidir [134].

ER akışkan için, α değeri 1,5' e eşit olduğunda ER tepkisinin esas olarak dağılmış tanecikler ve dağıtıcı ortam arasındaki iletkenlik uyumsuzluğuyla ilişkili olduğu iletkenlik modeli ile uyumlu olduğu kabul edilir. α değerin 2,0 olduğunda elektrik alan indüklenmiş yapıların kaynağının etkileşime giren dipollere dayanan polarizasyon modeli ile uyumlu olduğu ve dispersiyonun ER tepkisinin dağılmış tanecikler ve dağıtıcı ortam arasındaki dielektrik uyumsuzluğuyla ilişkili olduğunu kabul edilir [135]. Parçacık yüzeyindeki polar moleküllerin polarizasyonunun doygunluğa erişmesi ile veya elektrik alan altındaki iki parçacık arasındaki boşluktaki iletkenliğin artması nedeniyle yerel alanın doygunluğa ulaşması nedeniyle indeks parametresi 1,0' e yakın olarak da gözlemlenebilir [136].

Çeşitli ER aktif malzemeler için dağıtılmış taneciklerin şekli, morfolojisi ve boyutu, elektriksel ve dielektrik özellikleri, derişim ve elektrik alan kuvvetindeki farklılıklar nedeniyle yukarıda belirtilen teorik tahminlerden farklı indeks parametresi değerleri literatürde rapor edilmiştir [127, 137-140]. Log-log ölçeğinde elektrik alan ile τ_y değişimini gösteren Şekil 4.10' da noktalı çizgiler, güç yasası modeline en iyi uyan eğrileri göstermektedir. Sepiyolit ve işlem görmüş sepiyolit dispersiyonları için τ_y ' ni elektrik alan kuvveti ile değişimi eğrilerinden tespit edilen indeks parametresi değerleri $1,0 < \alpha < 1,5$ aralığında tespit edilmiştir. A-Sep/SO için 1,5 olarak tespit edilen α değeri literatür ile kıyaslandığında uyumludur [20]. LA-Sep/SO ve GLA-Sep/SO için α değeri sırasıyla 1,2 ve 1,1 olarak bulunmuştur. Liyofilizasyon işlemi ile A-Sep' deki lif kümeleri etkin bir şekilde açılmış ve fiber uzunluğu ve esnekliği korunarak daha az yoğunlukta paketlenmiş yapılar sergilenmiştir [110]. Böylece, liyofilizasyon sonrası α değerinde gözlenen düşüş morfolojik farklılıktan dolayı A-Sep/SO dispersiyonu ile kıyaslandığında, elektrik alanı indüklenmiş zincir/sütun benzeri yapıları oluşturmak için elektrotlar arası boşlukta daha fazla ayrılmış sepiyolit fiberlerinden oluşan LA-Sep/SO dispersiyonun daha az taneciğe gereksinim duymasına atfedilebilir [137]. Elektrik alan duyarlı anizotropik poli(anilin) fiberleri [14], tabakalı indirgenmiş grafen oksit/poli(pirrol) kompoziti [137] ve manyetik alan duyarlı anizotropik manyetik demir tanecikleri [141] için küresel ya da tanecikli eşlenikleri ile kıyaslandığında benzer α değeri düşüşleri rapor edilmiştir. Ramos-Tejada ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada, sepiyolit/SO dispersiyonu için α değeri 1,5 olarak tespit edilirken, tabakalı montmorillonit kili/SO ve laponit/dispersiyonları için α değeri sırasıyla 1,3 ve 1,2 olarak rapor edilmiştir [20].

Saflaştırma öncesi, Sep, farklı geometrilerden oluşan bir karışım sistemi olarak düşünüldüğünde, Sep/SO için tespit edilen düşük α değeri ($\alpha = 0,97$), yapıdaki tanecikli ve düzensiz şekilli safsızlıkların dispersiyonda aynı anda bulunmasına atfedilebilir. Bir çalışmada, organik olarak modifiye edilmiş sepiyolit yanında belirli oranda tabakalı tanecikler içeren dispersiyonunda daha düşük α değeri ve ER tepki rapor edilmiştir [20]. Silika kaplı metal-organik kafes yapıların ER özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmada α değeri 1,0' e yakın bulunmuştur [139].

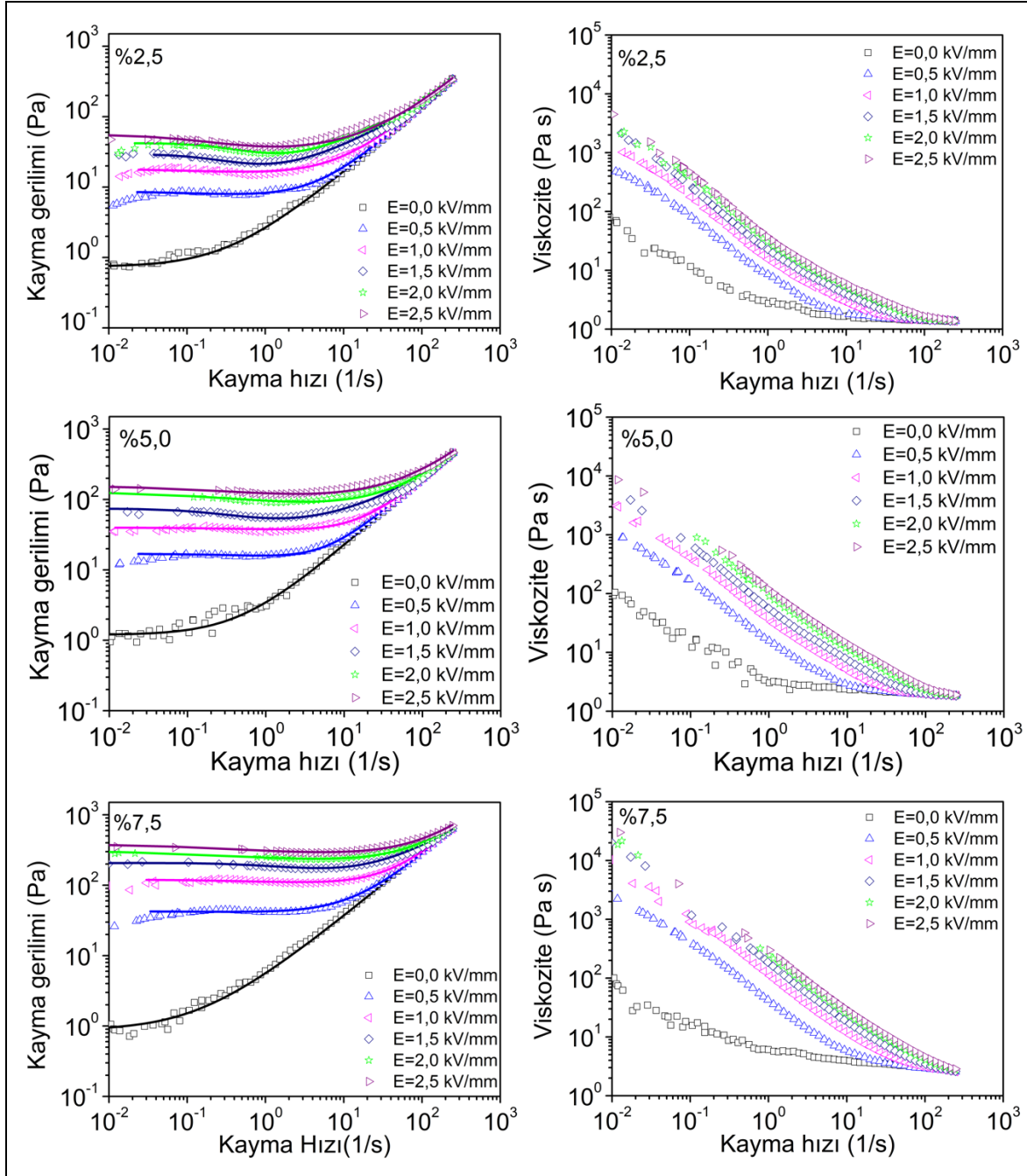
İlginç bir şekilde, bilyeli değirmen ile öğütme işleminden sonra, GLA-Sep/SO dispersiyonun A-Sep/SO ve LA-Sep/SO dispersiyonlarına kıyasla daha düşük indeks parametresine sahip olduğu ve Sep/SO dispersiyonu ile ise benzer α değeri gösterdiği görüldü. Bunun nedeninin, bilyeli öğütme işleminden sonra gözenekli fiber yapının mikropartiküllere parçalanması ile morfolojideki değişime ve azalan yüzey alanına atfedilebilir.

Dağılan faz ve dağıtıcı sıvı arasındaki iletkenlik uyumsuzluğu (iletkenlik modeli), A-Sep/SO dispersiyonunda elektrik alan indüklenmiş yapı oluşmasında baskın olurken, liyofilizasyon ve bilyalı öğütme işlemleri, iletkenlik modelinden sapmayla sonuçlanmıştır.

4.4.2. ER akışkanda derişimin akış davranışı üzerine etkisi

Sabit derişimde en güçlü elektrik alan indüklenmiş akış davranışı gösteren LA-Sep örneğinin akış davranışı üzerine derişimin etkisi %2,5, %5,0, %7,5 ve %10,0 derişimleri için incelenmiş ve farklı elektrik alan altında elde edilen kayma hızı ile kayma gerilimi ve viskozite değerleri değişimi Şekil 4.11' da verilmiştir. Tüm dispersiyonların kayma hızı artışı ile kayma geriliminde artış ve viskozitede azalma yani kayma incelmesi davranışı elektrik alan uygulandığında ($E \neq 0$ kV/mm) ve elektrik alan uygulanmadığında ($E = 0$ kV/mm) tüm dispersiyonlar için gözlenmiştir.

İndüklenmiş elektrostatik etkileşimler yoluyla oluşturulan fiber benzeri yapıların, kayma kuvveti altında dağılmış taneciklere parçalanması ve fiber benzeri yapının yeniden inşa edilmesi oranları, esas olarak, dağılmış taneciklerin arayüzey polarizasyonundan kaynaklanan elektrostatik kuvvetler ile kayma hızından kaynaklanan hidrodinamik kuvvetler arasındaki yarışa bağlıdır [96].

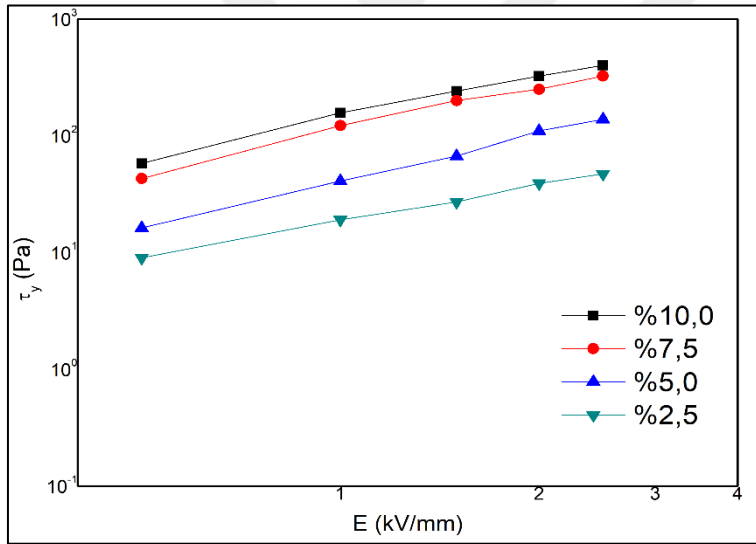


Şekil.4.11. Uygulanan çeşitli elektrik alanları altında çeşitli derişimlerde LA-Sep/SO için viskozite ve kayma gerilimi üzerine kayma hızının etkisi (%2,5-%7,5)

Düşük kayma hızlarında elektrostatik kuvvetler baskın olurken, yüksek kayma hızı değerlerinde hidrodinamik kuvvetler elektrotlar arasında elektrik alan doğrultusunda yönelen yapıları bozarak ve akışı kolaylaştırdı. Elektrikle indüklenmiş yapılar kritik kayma hızının ötesinde tamamen parçalandı ve kayma hızı ile kayma gerilimi değerleri lineer arttı ve Newton akışkan davranışını gösterdi. Bu durum zincir benzeri yapının hızlı kayma hızı altında yeterince yeniden fiber benzeri yapı oluşturmaması için yeterli zaman olmamasına

atfedilmiştir. Dağılan taneciklerin mikro yapısındaki bu değişiklikler, kayma incelmesi davranışı sergileyerek viskozitede önemli bir azalmaya yol açmıştır. Düşük kayma hızlarında elektrik alanı etkin olurken yüksek kayma hızlarında etkisini kaybetmektedir. Yüksek kayma hızlarında ise farklı alan kuvvetlerine karşılık gelen reogramlar çakışma eğilimi göstermiştir, bu da elektrik alanının akış üzerinde etkisinin sona ermesine atfedilmiştir.

Derişim artış ile ER akışkanın akma gerilimindeki artış gözlenmesi, derişim artışı ile birim hacim başına parçacık sayısı artışına, parçacıklar arasındaki mesafe azalmasına ve parçacıkların kalın zincir ve sütunlu yapılar oluşturma olasılığının artmasına atfedilmiştir. Sonuç olarak, en yüksek τ_y değeri $E = 2,5 \text{ kV/mm}$ 'de %10,0 LA-Sep/SO için 400 Pa ve en düşük τ_y değeri $E = 2,5 \text{ kV/mm}$ 'de %2,5 LA-Sep/SO için 47 Pa olarak belirlenmiştir (Şekil 4.12).

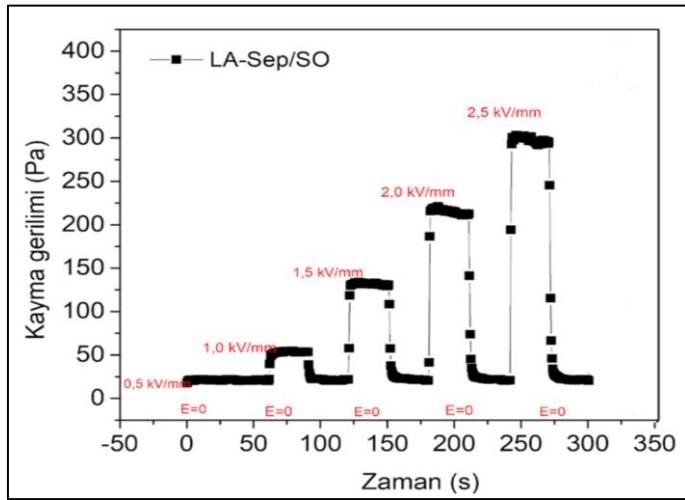


Şekil 4.12. Çeşitli derişimlerdeki LA-Sep/SO için akma geriliminin uygulanan elektrik alan kuvveti ile değişimi (%2,5-%10,0)

4.4.3. Elektrik alan kuvvetine tepki sürelerinin belirlenmesi

Pratik uygulamalar için bir ER akışkanın elektrik alanına hızlı ve tersinir tepki vermesi yüksek akma gerilimine sahip olmasının yanında aranan önemli bir özelliktir. LA-Sep/SO dispersiyonun (%10,0) elektrik alana tepki verebilirliği ve elektrik alan kaldırıldığında ilk haline geri dönebilirliği sabit kayma hızında ($1,0 \text{ s}^{-1}$) dönüşümlü olarak artan elektrik alan kuvvetlerinde açma/kapama anahtarlama döngüsü sırasında kayma gerilimi değerlerinin

ölçülmesi ile test edildi. Elde edilen elektrik alan açma/kapama tepkisi eğrileri Şekil 4.13’ de verildi. Elektrik alan açık moduna geçildiğinde dispersiyonun kayma gerilimlerinde milisaniye mertebesinde kayma gerilimlerinde artış tepkisi gözlenirken; elektrik alan kapalı durumda milisaniye mertebesinde elektrik alan yokken ki kayma gerilimi değerlerine geri dönüşler gözlenmiştir. Bu da dispersiyonun hızlı ve tersinir olarak elektrik alana tepki verdiğini ortaya çıkarmıştır [142]. Ayrıca dispersiyonun akış eğrileriyle tutarlı olarak, kayma gerilmeleri artan elektrik alan uygulaması ile artmıştır.



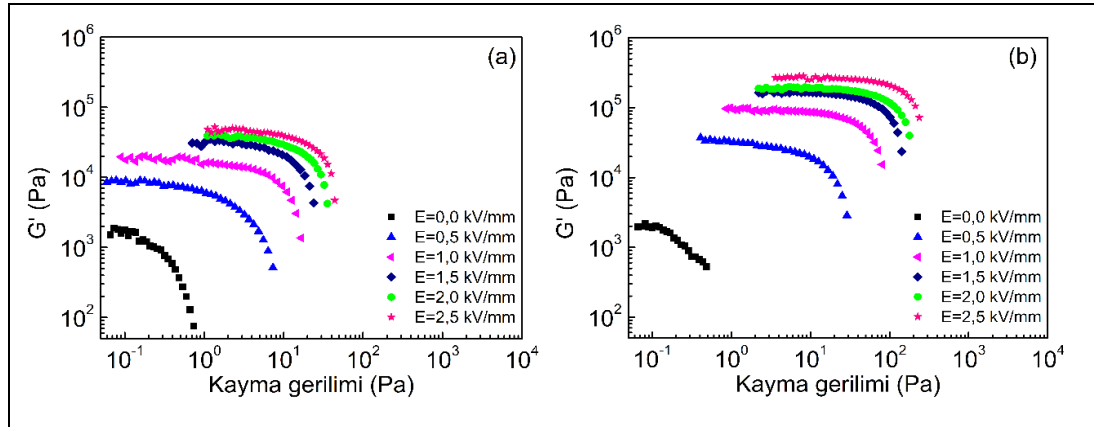
Şekil 4.13. LA-Sep/SO dispersiyonunun elektrik alan kapalı ve açık (artan elektrik alan değerlerinde) durumlarında zamana bağlı ER tepkileri. (Kayma hızı = 1 s⁻¹)

4.4.4. Kayma geriliminin elastik modül üzerine etkisi

Bir malzemenin viskoelastiklik özellik sergilemesi deformasyon altında hem viskoz hem de elastik karakteristik sergilemesi olup malzemenin nihai davranışı hangi özelliğin baskın olmasına bağlıdır. Bir ER akışkan tipik olarak elektrik alan yokluğunda viskoz baskın davranış gösterirken, harici elektrik alan varlığında elastik baskın davranış sergilemektedir. ER akışkanlarda viskoelastik özellikler ve sıvımsı halden katımsı hale geçiş dinamik osilasyon testleri ile değerlendirilebilir [109, 127]. Bunun için incelenecek malzeme öncelikle sabit frekans altında kayma gerilimi tarama testine tabii tutularak malzemenin viskoelastik parametrelerinin uygulanan deformasyondan bağımsız olduğu lineer viskoelastik bölge (LVEB) tespit edilir. Böylece elastik (G') ve viskoz (G'') modüller, uygulanan gerilim veya gerinimden etkilenmeden yani viskoelastik ölçümlerde mikroyapı değiştirilmeden numune incelenir [66]. LVEB' nin ötesinde ise, mikroyapısal özelliklerin

doğrudan ilgili ölçümleri karmaşıklaştıran doğrusal olmayan durumlar ortaya çıkar ve LVEB limiti kritik gerilim (τ_k) ile ifade edilir.

Şekil 4.14, Sep/SO ve LA-Sep/SO dispersiyonların çeşitli elektrik alan altında kayma gerilimi ile G' değişimini göstermektedir. Dispersiyonlara uygulanan kayma gerilimi τ_k ' yi aştığında G' değerlerinde gözlenen belirgin düşüşler dispersiyon mikroyapısında meydana gelen değişikliğe atfedilebilir. Her iki dispersiyon için elektrik alan kuvveti arttıkça G' ve τ_k değerleri de artmaktadır. Sep/SO dispersiyonunda ise elektrik alan yokluğunda τ_k 0,13 Pa iken 2,5 kV mm⁻¹ harici elektrik alan altında τ_k 6,3 Pa olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.14.a). LA-Sep/SO dispersiyon sistemi için elektrik alan yokluğunda τ_k 0,10 Pa iken 2,5 kV mm⁻¹ harici elektrik alan altında τ_k 46,0 Pa olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.14.b). Elektrik alan uygulanması ile τ_k değerinde gözlenen bu artış ve LVEB' de gözlenen genişleme elektrik alan kuvveti artışı ile dağıtılmış tanecikler arasında elektrik alan ile oluşan elektrostatik etkileşimlerin artışı ve deformasyona daha dayanıklı mikroyapı oluşturabilmesine atfedilebilir. Akış davranışları ile tutarlı olacak şekilde LA-Sep/SO dispersiyonu Sep/SO dispersiyonuna göre daha yüksek ER performansa sahip olduğu osilasyon testleriyle de ortaya çıkarılmıştır.



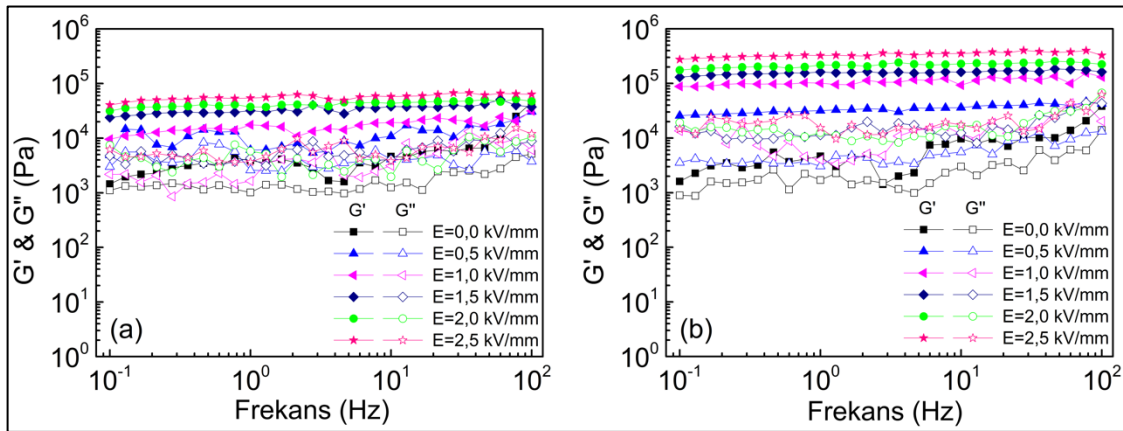
Şekil 4.14. (a) Sep/SO ve (b) LA-Sep/SO dispersiyonları için çeşitli elektrik alan kuvvetleri altında kayma gerilimi ile elastik modülün (G') değişimleri

4.4.5. Frekansın elastik ve viskoz modüller üzerine etkisi

Çeşitli elektrik alan kuvveti altında LVEB' leri tespit edilen Sep/SO ve LA-Sep/SO dispersiyonların bu bölgede sabit gerilim değeri altında deformasyonun sıklığına (frekansa) bağlı davranışları frekans tarama testi ile gerçekleştirildi. Bunun için çeşitli E değerleri

altında dispersiyonların 0,1–100 Hz aralığında, frekans ile G' ve G'' değerlerinin değişimi, belirlenen LVEB' de sabit gerilimde incelendi (Şekil 4.15). Elektrik alan yokluğunda, elastiklik modülün incelenen frekans aralığı boyunca viskoz modülden biraz yüksek ve artan frekansla artış gösterdiği gözlemlendi. Bu durum derişimin yeterince yüksek olmasından kaynaklı dağıtılmış tanecikler arası etkileşim nedeniyle tanecikler arası etkileşim kuvvetleri ile oluşan zayıf ağıs yapı oluşumuna ve dolayısı ile zayıf jel benzeri bir davranış göstermesine atfedilebilir. Dispersiyonların elektrik alan altında akış eğrilerinden elde edilen düşük akma gerilimi değerleri de bu zayıf jel yapısını doğrulamaktadır. Elektrik alan yokluğunda benzer zayıf ağıs yapı oluşumu montmorillonit kili [143, 144], gözenekli kitosan [91] dispersiyonları için de literatürde rapor edilmiştir. Bu tez çalışmasında her ne kadar yüksek tanecik derişiminde çalışılmasa da literatüre göre göreceli olarak düşük derişimlerde bu tür zayıf jel yapısı gözlenmesi tanecik anizotropisine atfedilebilir.

Elektrik alan uygulanması ile çalışılan frekans aralığında dispersiyonların G' ve G'' değerlerini korunduğu görülmektedir. $G' > G''$ olması elektrik alan altında dispersiyonların elastik karakter baskın jel benzeri katımsı davranış sergilediğini göstermektedir. Elektrik alan arttıkça, G' ve G'' değerlerinin artması indüklenmiş yapıların daha da güçlendiğine atfedilebilir. Sıfır elektrik alanındaki elastiklik modül değerleri kıyaslandığında 2,5 kV/mm elektrik alan kuvveti altında LA-Sep/SO dispersiyonunda 230 kat daha yüksek G' değerine ulaşılırken, Sep/SO dispersiyonunda 26 kat daha yüksek G' değerine ulaşılmıştır. Bu da LA-Sep/SO dispersiyonun elektrik alan kuvveti altında daha elastik baskın karaktere sahip olduğunu daha güçlü göstermiştir.



Şekil 4.15. (a) Sep/SO ve (b) LA-Sep/SO dispersiyonları için elastik (G') ve viskoz (G'') modüllerin frekansla değişimi

Ayrıca, elektrik alan altında viskoz modülden daha yüksek ve geniş frekans aralığında G' değerini koruması LA-Sep/SO dispersiyonun, elektrik alan indüklenmiş fibril benzeri yapıların oluşması nedeniyle viskoz sürtünme kuvvetlerinin varlığını artırarak, uygulanan enerjinin dağılıncaya kadar depolanmasını Sep/SO' ya göre daha iyi sağlamaktadır. Bu nedenle LA-Sep/SO dispersiyonun titreşim sönümleme sistemlerinde de Sep/SO' ya göre daha iyi bir potansiyel olabileceği önerilmiştir.



5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, elektrik alan duyarlı akışkan olarak poli(dimetilsiloksan) (SO) dağıtıcı ortamında dağıtılmış 1D anizotropik yapıli sepiyolit esaslı dispersiyonlarda dağıtılan faz sepiyolite saflaştırma, liyofilizasyon ve bilyalı değirmende öğütme gibi basit yaklaşımların dispersiyonların elektrik alan indüklenmiş reolojik davranışları üzerine etkisi incelenmiş ve sepiyolitın üstün özelliklerini gösterebildiği en etkili yöntem tespit edilmiştir.

Bu çalışmada ülkemizde bol miktarda bulunan Eskişehir-Sivrihisar yöresine ait sepiyolit kullanılmıştır. Ham sepiyolitte baskın olarak dolomit gibi safsızlıklar tespit edilmiş ve havanda öğütölmüş, saf su ile ön yıkamadan geçirilmiş (Sep) ve ardından $MgCl_2$ varlığında ılımlı asidik koşullar sağlanarak kristal yapısı ve lif uzunluğu korunarak bu karbonat ağırlıklı safsızlıkların uzaklaştırılarak yeteri düzeyde saflaştırıldığı FTIR, XRD, TGA ve SEM ile açığa çıkarılmıştır (A-Sep). Saflaştırılan sepiyolitte lif demetleri halinde bulunan yapıları serbest lifler haline etkin bir şekilde dönüştürmek için liyofilizasyon işlemi uygulanmış ve elde edilen LA-Sep' de lif yapıların ayrıldığı, özgül yüzey alanının arttığı ve daha geniş mezogözenekli bir yapının oluştuğu SEM ve BET analizleri ile doğrulanmıştır. Ardından LA-Sep' e bilyalı değirmende öğütme işlemi uygulanmış ve elde edilen GLA-Sep' de lifsi yapıların tamamen çöktüğü ve tanecikli yapıya dönüştüğü ve spesifik yüzey alanının belirgin bir şekilde düştüğü SEM ve BET analizi ile ortaya çıkarılmıştır.

Sepiyolitın ER özelliklerine sepiyolite uygulanan işlemlerin etkisini incelemek amacıyla SO' da kütlece bir seri derişimde (2,5-10,0%) hazırlanan Sep/SO, A-Sep/SO, LA-Sep/SO ve GLA-Sep/SO dispersiyonların çeşitli elektrik alan altında akış eğrileri incelenmiş ve artan elektrik alan ve derişim ile tüm dispersiyonların akma gerilimlerinde ve viskozitelerinde artışlar gözlenmiştir. Sabit %10,0 derişimde, en yüksek ve en düşük akma gerilimine sırasıyla LA-Sep/SO ve GLA-Sep/SO dispersiyonunda ulaşılmıştır.

Elektrik alana hızlı tepki verme ve elektrik alan kaldırıldığında tekrar ilk haline dönme yani tersinirlik özelliğini incelemek amacıyla sabit derişimde ve sabit kayma hızında zamanla kayma gerilimi değerleri elektrik alan açık/kapalı konumda dönüşümlü olarak artan elektrik alan kuvvetlerinde incelenmiş ve LA-Sep/SO dispersiyonun milisaniye mertebesinde tersinir tepkiler gösterdiği ortaya çıkarılmıştır.

Dispersiyonların elektrik alan altındaki viskoelastik özellikleri incelenmiş ve LA-Sep/SO dispersiyonun (%10) $E=2,5$ kV/mm uygulanması ile elektrik alan yokluğundaki elastiklik modülünün yaklaşık olarak 230 kat arttığı ve geniş frekans aralığında elastiklik modülünü viskoz modüle baskın ve değerini koruduğu ortaya çıkarılmıştır. Viskoelastiklik ölçümleri, sepiyolit dispersiyonunun titreşim sönümleme özelliklerinin saflaştırma ve liyofilizasyon işlemlerinden sonra arttırıldığı göstermiştir.

Dispersiyon kararlılığına sepiyolite uygulanan iyileştirme işlemlerinin etkisi kıyaslandığında, en yüksek çökelmeme oranı yüzdesine kütlece %10,0'luk LA-Sep/SO dispersiyonunda ulaşılmıştır. LA-Sep/SO dispersiyonunda gözlenen bu artış liyofilizasyon işlemi ile etkin serbest lif varlığına ve artan yüzey alanına atfedilmiştir. GLA-Sep/SO dispersiyonun, Sep/SO dispersiyonuna göre daha düşük dispersiyon kararlılığına sahip olması, öğütme ile artık lif yapısının kaybolmasına ve taneciklerin boyutunun küçülerek kaynaşmasıyla kolay agregasyona yol açmasına atfedilmiştir.

LCR analizörü ile kütlece %10,0'luk dispersiyonların tespit edilen dielektrik spektrumları, LA-Sep/SO dispersiyonun diğer sepiyolit örneklerine kıyasla belirgin durulma piki sergilediğini ve yüksek ulaşılabilir polarize olabilirliğe ($\Delta\epsilon$) sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Liyofilizasyon ile sepiyolit fiberlerinin etkili defibrilasyonu ve tanecik anizotropisinin polarize olabilirliğe etkin katkı sağladığı ortaya çıkarılmıştır. Böylece LA-Sep tanecikleri artan yüzey alanı ve gözenekliliği ile elektrik alan altında daha hızlı ve daha kuvvetli arayüzey polarizasyonu oluşturarak daha güçlü elektrik alan indüklenmiş yapılar oluşturmuştur ve elektrik alan altındaki reolojik ölçümlerin sonuçları da bu sonuçlar ile uyumludur.

Sonuç olarak, 1D nanoyapı esaslı ER akışkanlar üzerine gelecekte yapılacak çalışmalarda daha iyi performans elde etmek için dağıtılan faza öğütme, liyofilizasyon gibi basit yaklaşımların etkisinin de dikkate alınması gerektiği bu çalışma ile saflaştırma ve liyofilizasyonun en iyi ER performans için sepiyolit esaslı ER akışkanlarda gerekli olduğu, öğütme işleminin ise ER performansı azaltıcı etkiye yol açtığı ortaya çıkarılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Dong, Y.Z., Seo, Y., and Choi, H.J. (2019). Recent development of electro-responsive smart electrorheological fluids. *Soft Matter*, 15(17), 3473-3486.
2. Tian, G., Han, G., Wang, F., and Liang, J. (2019). Sepiolite nanomaterials: structure, properties and functional applications. In *Nanomaterials from Clay Minerals*. Elsevier, 135-201.
3. Bril, M., Fredrich, S., and Kurniawan, N.A. (2022). Stimuli-responsive materials: A smart way to study dynamic cell responses. *Smart Materials in Medicine*, 3, 257-273.
4. Hines, L., Petersen, K., Lum, G.Z., and Sitti, M. (2017). Soft actuators for small-scale robotics. *Advanced Materials*, 29(13), 1603483.
5. Tsitsilianis, C. (2010). Responsive reversible hydrogels from associative “smart” macromolecules. *Soft Matter*, 6(11), 2372-2388.
6. Shi, Y., and Chen, Z. (2018). Function-driven design of stimuli-responsive polymer composites: recent progress and challenges. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(44), 11817-11834.
7. Sobczyk, M., Wiesenhütter, S., Noennig, J.R., and Wallmersperger, T. (2022). Smart materials in architecture for actuator and sensor applications: A review. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 33(3), 379-399.
8. Kuznetsov, N., Kovaleva, V., Belousov, S., and Chvalun, S. (2022). Electrorheological fluids: from historical retrospective to recent trends. *Materials Today Chemistry*, 26, 101066.
9. Kolekar, S., Venkatesh, K., Oh, J.-S., and Choi, S.-B. (2019). Vibration controllability of sandwich structures with smart materials of electrorheological fluids and magnetorheological materials: a review. *Journal of Vibration Engineering & Technologies*, 7, 359-377.
10. Sheng, P., and Wen, W. (2012). Electrorheological fluids: mechanisms, dynamics, and microfluidics applications. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 44(1), 143-174.
11. Chou, P.-C., Lin, F.-P., Hsu, H.-L., Chang, C.-J., Lu, C.-H., and Chen, J.-K. (2019). Electrorheological sensor encapsulating microsphere media for plague diagnosis with rapid visualization. *ACS Sensors*, 5(3), 665-673.
12. Wolf, M.P., Salieb-Beugelaar, G.B., and Hunziker, P. (2018). PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications. *Progress in Polymer Science*, 83, 97-134.
13. Liang, Y., Huang, D., Zhou, X., Wang, Z., Shi, Q., Hong, Y., Pu, H., Zhang, M., Wu, J., and Wen, W. (2023). Efficient electrorheological technology for materials, energy, and mechanical engineering: From mechanisms to applications. *Engineering*, 24, 151-171.

14. Yin, J., Xia, X., Xiang, L., Qiao, Y., and Zhao, X. (2009). The electrorheological effect of polyaniline nanofiber, nanoparticle and microparticle suspensions. *Smart Materials and Structures*, 18(9), 095007.
15. Kuznetsov, N., Kovaleva, V., Zagoskin, Y., Vdovichenko, A.Y., Malakhov, S., Yastremsky, E., Kamyshinsky, R., Grigoriev, T., and Chvalun, S. (2021). Specific features of the porous polymeric particle composites application as fillers for electrorheological fluids. *Nanobiotechnology Reports*, 16(6), 840-846.
16. Kuznetsov, N.M., Zagoskin, Y.D., Bakirov, A.V., Vdovichenko, A.Y., Malakhov, S.N., Istomina, A.P., and Chvalun, S.N. (2021). Is chitosan the promising candidate for filler in nature-friendly electrorheological fluids? *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(10), 3802-3810.
17. Kutalkova, E., Plachy, T., and Sedlacik, M. (2020). On the enhanced sedimentation stability and electrorheological performance of intelligent fluids based on sepiolite particles. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113120.
18. Marins, J.A., Giulieri, F., Soares, B.G., and Bossis, G. (2013). Hybrid polyaniline-coated sepiolite nanofibers for electrorheological fluid applications. *Synthetic Metals*, 185, 9-16.
19. Jang, D.S., and Choi, H.J. (2015). Conducting polyaniline-wrapped sepiolite composite and its stimuli-response under applied electric fields. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 469, 20-28.
20. Ramos-Tejada, M.d.M., Rodríguez, J.M., and Delgado, Á.V. (2018). Electrorheology of clay particle suspensions. Effects of shape and surface treatment. *Rheologica Acta*, 57, 405-413.
21. Glocker, E.F. (1847). *Generum et specierum mineralium, secundum ordines naturales digestorum, synopsis*. Berlin: Book on Demand Ltd., 85-93.
22. Fersmann, A. (1913). Research on magnesian silicates. *Mémoires de l'Académie des Sciences de St. Petersburg*, 32, 321-430.
23. Yeniyol, M. (1992). Yenidoğan (Sivrihisar) sepiolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 114(114).
24. Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S.-h., Soper, A.K., and Greathouse, J.A. (1999). Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3358-3364.
25. Ruiz-Hitzky, E. (2001). Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite—Basis of a presentation given at Materials Discussion No. 3, 24–26 September 2000, University of Cambridge, UK. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1), 86-91.
26. Yu, Y., Qi, S., Zhan, J., Wu, Z., Yang, X., and Wu, D. (2011). Polyimide/sepiolite nanocomposite films: preparation, morphology and properties. *Materials Research Bulletin*, 46(10), 1593-1599.

27. Suárez, M., and García-Romero, E. (2011). Advances in the crystal chemistry of sepiolite and palygorskite. In *Developments in Clay Science*. Elsevier, 33-65.
28. Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Alcântara, A.C., and Aranda, P. (2013). Fibrous clays based bionanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1392-1414.
29. Galan, E., and Aparicio, P. (2015). The identification and nomenclature of sepiolite and palygorskite (a historical perspective). In *Natural Minerals Nanotubes: Properties and Applications*, edited by P. Pasbakhsh and G.J. Churchman, Apple Academic Press: Boca Raton, Florida, 70-84.
30. Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Alcântara, A., Wicklein, B., and Aranda, P. (2016). *Functional Nanocomposites Based on Fibrous Clays*. New York: Royal Society of Chemistry, 1-56.
31. Burçak, E., ve Yalçın, S. (2016). Properties of sepiolite and its uses in animal nutrition. *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 56(2), 78-86.
32. Galán, E. (1996). Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, 31(4), 443-453.
33. Rodriguez, M.V., Gonzalez, J.d.D.L., and Munoz, M.B. (1994). Acid activation of a Spanish sepiolite: physico-chemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. *Clay Minerals*, 29(3), 361-367.
34. Shuali, U., Nir, S., and Rytwo, G. (2011). Adsorption of surfactants, dyes and cationic herbicides on sepiolite and palygorskite: modifications, applications and modelling. In *Developments in Clay Science*. New York: Elsevier, 351-374.
35. Benli, B., Du, H., and Celik, M.S. (2012). The anisotropic characteristics of natural fibrous sepiolite as revealed by contact angle, surface free energy, AFM and molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 408, 22-31.
36. Sabah, E., ve Çelik, M.S. (1999). *Sepiyolit: oluşumu, özellikleri, kullanım alanları*. 1998: 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 68-72.
37. Alvarez, A., Santaren, J., Esteban-Cubillo, A., and Aparicio, P. (2011). Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. In *Developments in Clay Science*. New York: Elsevier, 281-298.
38. Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P., and Ariga, K. (2010). Advances in biomimetic and nanostructured biohybrid materials. *Advanced Materials*, 22(3), 323-336.
39. Murray, H.H. (2006). Palygorskite and sepiolite applications. *Developments in Clay Science*, 2, 131-140.
40. Leong, Y.-K., Du, M., Au, P.-I., Clode, P., and Liu, J. (2018). Microstructure of sodium montmorillonite gels with long aging time scale. *Langmuir*, 34(33), 9673-9682.

41. Du, M., Liu, J., Clode, P.L., and Leong, Y.-K. (2018). Surface chemistry, rheology and microstructure of purified natural and synthetic hectorite suspensions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(28), 19221-19233.
42. Simonton, T.C., Komarneni, S., and Roy, R. (1988). Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite. *Applied Clay Science*, 3(2), 165-176.
43. Sehly, K., Chiew, H.-L., Li, H., Song, A., Leong, Y.-K., and Huang, W. (2015). Stability and ageing behaviour and the formulation of potassium-based drilling muds. *Applied Clay Science*, 104, 309-317.
44. Tiemblo, P., García, N., Hoyos, M., Mejía, A., and de Francisco, R. (2015). Organic modification of hydroxylated nanoparticles: silica, sepiolite, and polysaccharides. In *Handbook of Nanoparticles*. New York: Springer International Publishing Cham, 1-35.
45. Balci, S. (1999). Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite. *Clay Minerals*, 34(4), 647-655.
46. Pérez-Rodríguez, J. (2003). Transformation of clay minerals on grinding: A review. *Applied Study of Cultural Heritage and Clays*, edited by J. Pérez-Rodríguez, 425-444.
47. Tole, I., Habermehl-Cwirzen, K., and Cwirzen, A. (2019). Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders—review. *Mineralogy and Petrology*, 113, 449-462.
48. Maqueda, C., Dos Santos Afonso, M., Morillo, E., Sánchez, R.T., Perez-Sayago, M., and Undabeytia, T. (2013). Adsorption of diuron on mechanically and thermally treated montmorillonite and sepiolite. *Applied Clay Science*, 72, 175-183.
49. Kojdecki, M.A., Bastida, J., Pardo, P., and Amorós, P. (2005). Crystalline microstructure of sepiolite influenced by grinding. *Journal of Applied Crystallography*, 38(6), 888-899.
50. Vučelić, D., Simić, D.S., Kovačević, O., Dojčinović, M.M., and Mitrović, M. (2002). The effects of grinding on the physico-chemical characteristics of white sepiolite from Goleš. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 67(3), 197-211.
51. Cornejo, J., and Hermosin, M. (1988). Structural alteration of sepiolite by dry grinding. *Clay Minerals*, 23(4), 391-398.
52. Boudriche, L., Chamayou, A., Calvet, R., Hamdi, B., and Balard, H. (2014). Influence of different dry milling processes on the properties of an attapulgite clay, contribution of inverse gas chromatography. *Powder Technology*, 254, 352-363.
53. Myriam, M., Suarez, M., and Martin-Pozas, J. (1998). Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment. *Clays and Clay Minerals*, 46(3), 225-231.
54. Franco, F., Pozo, M., Cecilia, J., Benítez-Guerrero, M., Pozo, E., and Rubí, J.M. (2014). Microwave assisted acid treatment of sepiolite: The role of composition and “crystallinity”. *Applied Clay Science*, 102, 15-27.

55. Corma, A., Mifsud, A., and Perez, J. (1986). Etude cinetique de l'attaque acide de la sepiolite: Modifications des proprietes texturales. *Clay Minerals*, 21(1), 69-84.
56. Barrios, M.S., González, L.F., Rodríguez, M.V., and Pozas, J.M. (1995). Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties. *Applied Clay Science*, 10(3), 247-258.
57. Tomura, S., Inukai, K., and Miyawaki, R. (1995). Purification of sepiolite and palygorskite. *Journal of the Society of Materials Engineering for Resources of Japan*, 8(1), 90-98.
58. Zhou, F., Yan, C.J., Zhang, Y., Tan, J.J., Wang, H.Q., Zhou, S., and Pu, S. (2016). Purification and defibering of a Chinese sepiolite. *Applied Clay Science*, 124, 119-126.
59. Choi, M., Briancon, S., Andrieu, J., Min, S., and Fessi, H. (2004). Effect of freeze-drying process conditions on the stability of nanoparticles. *Drying Technology*, 22(1-2), 335-346.
60. Wei, Z., Sandström, R., and Miyazaki, S. (1998). Shape-memory materials and hybrid composites for smart systems: Part I Shape-memory materials. *Journal of Materials Science*, 33, 3743-3762.
61. Block, H., and Kelly, J. (1988). Electro-rheology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21(12), 1661.
62. Hao, T. (2002). Electrorheological suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97(1-3), 1-35.
63. Gast, A.P., and Zukoski, C.F. (1989). Electrorheological fluids as colloidal suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 30, 153-202.
64. Korobko, E., and Matsepuro, A. (2010). Electrorheology: from its beginning to the present. *Journal of Engineering Physics & Thermophysics*, 83(4), 4648.
65. Winslow, W.M. (1949). Induced fibrillation of suspensions. *Journal of Applied Physics*, 20(12), 1137-1140.
66. Erol, O. (2023). Recent developments in the use of polyaniline-based materials for electric and magnetic field responsive smart fluids. *Trends and Developments in Modern Applications of Polyaniline*.
67. Roman, C., García-Morales, M., Goswami, S., Marques, A., and Cidade, M. (2018). The electrorheological performance of polyaniline-based hybrid particles suspensions in silicone oil: influence of the dispersing medium viscosity. *Smart Materials and Structures*, 27(7), 075001.
68. Gong, X., Wu, J., Huang, X., Wen, W., and Sheng, P. (2008). Influence of liquid phase on nanoparticle-based giant electrorheological fluid. *Nanotechnology*, 19(16), 165602.
69. Ma, N., and Dong, X. (2017). Effect of carrier liquid on electrorheological performance and stability of oxalate group-modified TiO₂ suspensions. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 32(4), 854-861.

70. Liu, Y.D., and Choi, H.J. (2012). Electrorheological fluids: smart soft matter and characteristics. *Soft Matter*, 8(48), 11961-11978.
71. Yin, J., and Zhao, X. (2011). Electrorheology of nanofiber suspensions. *Nanoscale Research Letters*, 6, 1-17.
72. Otsubo, Y. (1999). Electrorheology of whisker suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 153(1-3), 459-466.
73. Qi, Y., and Wen, W. (2002). Influences of geometry of particles on electrorheological fluids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(17), 2231.
74. Feng, P., Wan, Q., Fu, X., Wang, T., and Tian, Y. (2005). Anomalous electrorheological behavior of ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 87(3), 112-115.
75. Yin, J., and Zhao, X. (2008). Electrorheological properties of titanate nanotube suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 329(3), 153-160.
76. Ramos-Tejada, M., Espin, M., Perea, R., and Delgado, A. (2009). Electrorheology of suspensions of elongated goethite particles. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 159(1-3), 34-40.
77. Cheng, Y., Wu, K., Liu, F., Guo, J., Liu, X., Xu, G., and Cui, P. (2010). Facile approach to large-scale synthesis of 1D calcium and titanium precipitate (CTP) with high electrorheological activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(3), 621-625.
78. Sung, J., Cho, M., Choi, H., and Jhon, M. (2004). Electrorheology of semiconducting polymers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(7), 1217-1229.
79. Sung, B.H., Choi, U.S., Jang, H.G., and Park, Y.S. (2006). Novel approach to enhance the dispersion stability of ER fluids based on hollow polyaniline sphere particle. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274(1-3), 37-42.
80. Yin, J., Zhao, X., Xia, X., Xiang, L., and Qiao, Y. (2008). Electrorheological fluids based on nano-fibrous polyaniline. *Polymer*, 49(20), 4413-4419.
81. Yin, J., Xia, X., Xiang, L., and Zhao, X. (2010). Conductivity and polarization of carbonaceous nanotubes derived from polyaniline nanotubes and their electrorheology when dispersed in silicone oil. *Carbon*, 48(10), 2958-2967.
82. Lee, B.M., Kim, J.E., Fang, F.F., Choi, H.J., and Feller, J.F. (2011). Rectangular-shaped polyaniline tubes covered with nanorods and their electrorheology. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(21), 2300-2307.
83. Kim, M.J., Liu, Y.D., and Choi, H.J. (2014). Urchin-like polyaniline microspheres fabricated from self-assembly of polyaniline nanowires and their electro-responsive characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 235, 186-190.

84. Wen, Q., He, K., Wang, C., Wang, B., Yu, S., Hao, C., and Chen, K. (2018). Clip-like polyaniline nanofibers synthesized by in situ chemical oxidative polymerization and its strong electrorheological behavior. *Synthetic Metals*, 239, 1-12.
85. Lin, D., Zhang, Z., Zhao, B., Chen, L., and Hu, K. (2006). Rapid synthesis of porous polyaniline and its application in electrorheological fluid. *Smart Materials and Structures*, 15(6), 1641.
86. Xia, X., Yin, J., Qiang, P., and Zhao, X. (2011). Electrorheological properties of thermo-oxidative polypyrrole nanofibers. *Polymer*, 52(3), 786-792.
87. Jin, H.-J., Choi, H.J., Yoon, S.H., Myung, S.J., and Shim, S.E. (2005). Carbon nanotube-adsorbed polystyrene and poly (methyl methacrylate) microspheres. *Chemistry of Materials*, 17(16), 4034-4037.
88. Yatsuzuka, K., Miura, K., Kuramoto, N., and Asano, K. (1995). Observation of the electrorheological effect of silicone oil/polymer particles suspension. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 31(3), 457-463.
89. Wu, S., and Shen, J. (1996). Electrorheological properties of chitin suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 60(12), 2159-2164.
90. Ko, Y.G., Shin, S.S., Choi, U.S., Park, Y.S., and Woo, J.W. (2011). Gelation of chitin and chitosan dispersed suspensions under electric field: effect of degree of deacetylation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(4), 1289-1298.
91. Kuznetsov, N., Zagoskin, Y., Vdovichenko, A.Y., Bakirov, A., Kamyshinsky, R., Istomina, A., Grigoriev, T., and Chvalun, S. (2021). Enhanced electrorheological activity of porous chitosan particles. *Carbohydrate Polymers*, 256, 117530.
92. Malkin, A.Y., and Isayev, A. (2006). Concepts, methods, and applications. *Applied Rheology*, 16, 240-241.
93. Huang, X., and Garcia, M.H. (1998). A Herschel–Bulkley model for mud flow down a slope. *Journal of Fluid Mechanics*, 374, 305-333.
94. De Kee, D., Code, R., and Turcotte, G. (1983). Flow properties of time-dependent foodstuffs. *Journal of Rheology*, 27(6), 581-604.
95. Seo, Y.P., and Seo, Y. (2012). Modeling and analysis of electrorheological suspensions in shear flow. *Langmuir*, 28(6), 3077-3084.
96. Cho, M., Choi, H., and Jhon, M. (2005). Shear stress analysis of a semiconducting polymer-based electrorheological fluid system. *Polymer*, 46(25), 11484-11488.
97. Choi, K., Gao, C.Y., Nam, J.D., and Choi, H.J. (2017). Cellulose-based smart fluids under applied electric fields. *Materials*, 10(9), 1060.
98. Hong, C.H., Choi, H.J., and Seo, Y. (2008). Comment on “Transient overshoot of the electrorheological responses of conducting polymer-coated polyethylene suspensions in mineral oil”. *Synthetic Metals*, 158(1-2), 72-74.

99. Seo, Y.P., Han, S., Choi, J., Takahara, A., Choi, H.J., and Seo, Y. (2018). Searching for a stable high-performance magnetorheological suspension. *Advanced Materials*, 30(42), 1704769.
100. Zhang, K., and Choi, H.J. (2014). Smart polymer/carbon nanotube nanocomposites and their electrorheological response. *Materials*, 7(5), 3399-3414.
101. Dong, Y.Z., Kwon, S.H., Choi, H.J., Puthiaraj, P., and Ahn, W.-S. (2018). Electrorheological response of microporous covalent triazine-based polymeric particles. *Colloid and Polymer Science*, 296, 907-915.
102. Kim, H.Y., and Choi, H.J. (2014). Core-shell structured poly (2-ethylaniline) coated crosslinked poly (methyl methacrylate) nanoparticles by graft polymerization and their electrorheology. *RSC Advances*, 4(54), 28511-28518.
103. Piao, S.H., Zhang, W.L., and Choi, H.J. (2013). Magnetic carbonyl iron suspension with sepiolite additive and its magnetorheological property. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50(1), 1-4.
104. Marins, J.A., Plachý, T., and Kuzhir, P. (2019). Iron-sepiolite magnetorheological fluids with improved performances. *Journal of Rheology*, 63(1), 125-139.
105. Inukai, K., Miyawaki, R., Tomura, S., Shimosaka, K., and Irkeç, T. (1994). Purification of Turkish sepiolite through hydrochloric acid treatment. *Applied Clay Science*, 9(1), 11-29.
106. Sing, K.S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
107. Frost, R.L., Locos, O.B., Ruan, H., and Klopogge, J.T. (2001). Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. *Vibrational Spectroscopy*, 27(1), 1-13.
108. Prost, R. (1975). Infrared study of the interactions between the different kinds of water molecules present in sepiolite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 31(9-10), 1497-1499.
109. Gunasekaran, S., Anbalagan, G., and Pandi, S. (2006). Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(9), 892-899.
110. Lescano, L., Castillo, L., Marfil, S., Barbosa, S., and Maiza, P. (2014). Alternative methodologies for sepiolite defibering. *Applied Clay Science*, 95, 378-382.
111. Mendelovici, E. (2001). Selective mechanochemical reactions on dry grinding structurally different silicates. *Journal of Materials Science Letters*, 20(1), 81-83.
112. Walczyk, A., Karcz, R., Kryściak-Czerwenka, J., Napruszewska, B.D., Duraczyńska, D., Michalik, A., Olejniczak, Z., Tomczyk, A., Klimek, A., and Bahranowski, K. (2020). Influence of dry milling on phase transformation of sepiolite upon alkali activation: Implications for textural, catalytic and sorptive properties. *Materials*, 13(18), 3936.

113. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. (1993). *Mineral Powder Diffraction File: Databook: Sets 1-42*. International Centre for Diffraction Data.
114. Tang, Q., Wang, F., Tang, M., Liang, J., and Ren, C. (2012). Study on pore distribution and formation rule of sepiolite mineral nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2012(1), 382603.
115. Tang, Q.G., Wang, F., Tang, M.R., Liang, J.S., and Ren, C.Y. (2012). Study on pore distribution and formation rule of sepiolite mineral nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2012.
116. Erol, O., and Unal, H. (2015). Core/shell-structured, covalently bonded TiO₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) dispersions and their electrorheological response: The effect of anisotropy. *RSC Advances*, 5(125), 103159-103171.
117. Frost, R., and Ding, Z. (2003). Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites. *Thermochimica Acta*, 397(1-2), 119-128.
118. Junior, H.B., da Silva, E., Saltarelli, M., Crispim, D., Nassar, E.J., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A., and Korili, S.A. (2020). Inorganic–organic hybrids based on sepiolite as efficient adsorbents of caffeine and glyphosate pollutants. *Applied Surface Science Advances*, 1, 100025.
119. Ovarlez, S., Giulieri, F., Chaze, A.M., Delamare, F., Raya, J., and Hirschinger, J. (2009). The incorporation of indigo molecules in sepiolite tunnels. *Chemistry–A European Journal*, 15(42), 11326-11332.
120. Sarıkaya, Y., Önal, M., and Pekdemir, A.D. (2020). Thermal degradation kinetics of sepiolite. *Clay Minerals*, 55(1), 96-100.
121. Güngör, N., Işçi, S., Günister, E., Mišta, W., Teterycz, H., and Klimkiewicz, R. (2006). Characterization of sepiolite as a support of silver catalyst in soot combustion. *Applied Clay Science*, 32(3-4), 291-296.
122. Alkan, M., Demirbaş, Ö., and Doğan, M. (2007). Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101(3), 388-396.
123. Uğurlu, M. (2009). Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119(1-3), 276-283.
124. Suárez, M., and García-Romero, E. (2012). Variability of the surface properties of sepiolite. *Applied Clay Science*, 67, 72-82.
125. Hao, T., Kawai, A., and Ikazaki, F. (1998). Mechanism of the electrorheological effect: evidence from the conductive, dielectric, and surface characteristics of water-free electrorheological fluids. *Langmuir*, 14(5), 1256-1262.
126. Ikazaki, F., Kawai, A., Uchida, K., Kawakami, T., Edamura, K., Sakurai, K., Anzai, H., and Asako, Y. (1998). Mechanisms of electrorheology: the effect of the dielectric property. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(3), 336.

127. Dong, Y.Z., Kim, H.M., and Choi, H.J. (2021). Conducting polymer-based electro-responsive smart suspensions. *Chemical Papers*, 75, 5009-5034.
128. Zhao, J., Lei, Q., He, F., Zheng, C., Liu, Y., Zhao, X., and Yin, J. (2019). Interfacial polarization and electroresponsive electrorheological effect of anionic and cationic poly (ionic liquids). *ACS Applied Polymer Materials*, 1(11), 2862-2874.
129. Grosse, C. (2021). A program for the fitting of up to three Havriliak-Negami dispersions to dielectric data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 600, 318-323.
130. Havriliak, S., and Negami, S. (1966). A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Wiley Online Library.
131. Kuznetsov, N., Kovaleva, V., Vdovichenko, A.Y., and Chvalun, S. (2023). Natural electrorheological fluids based on cellulose particles in olive oil: the filler size effect. *Colloid Journal*, 85(3), 408-417.
132. Ngatu, G., Wereley, N., Karli, J., and Bell, R.C. (2008). Dimorphic magnetorheological fluids: exploiting partial substitution of microspheres by nanowires. *Smart Materials and Structures*, 17(4), 045022.
133. Kovaleva, V.V., Kuznetsov, N.M., Zagoskin, Y.D., Malakhov, S.N., Bakirov, A.V., and Chvalun, S.N. (2024). Electrorheological behavior of cellulose in silicon oil: The effect of filler morphology. *Cellulose*, 31(7), 4099-4113.
134. Mrlik, M., Ilcikova, M., Osicka, J., Kutalkova, E., Minarik, A., Vesel, A., and Mosnacek, J. (2019). Electrorheology of SI-ATRP-modified graphene oxide particles with poly (butyl methacrylate): effect of reduction and compatibility with silicone oil. *RSC Advances*, 9(3), 1187-1198.
135. Zhang, B., Chen, Y., Zheng, H., Li, C., Ma, L., Zhang, H., Wang, B., and Hao, C. (2022). Composites of co-doped graphitic C₃N₄ nanosheets and TiO₂ nanoparticles for electrorheological fluid applications. *ACS Applied Nano Materials*, 5(1), 1003-1015.
136. Seo, Y.P., Choi, H.J., and Seo, Y. (2017). Analysis of the static yield stress for giant electrorheological fluids. *Korea-Australia Rheology Journal*, 29, 215-218.
137. Yin, J., Chang, R., Shui, Y., and Zhao, X. (2013). Preparation and enhanced electro-responsive characteristic of reduced graphene oxide/polypyrrole composite sheet suspensions. *Soft Matter*, 9(31), 7468-7478.
138. Wang, B., Tian, X., He, K., Ma, L., Yu, S., Hao, C., Chen, K., and Lei, Q. (2016). Hollow PAQR nanostructure and its smart electrorheological activity. *Polymer*, 83, 129-137.
139. Wang, L., Chen, L., Yan, H., Wang, C., Lin, Y., Wang, B., and Hao, C. (2024). Synthesis and electrorheological behaviour of silica-coated porous metal-organic frameworks. *Ceramics International*, 50(7), 11329-11340.

140. He, K., Wen, Q., Wang, C., Wang, B., Yu, S., Hao, C., and Chen, K. (2017). The preparation and electrorheological behavior of bowl-like titanium oxide nanoparticles. *Soft Matter*, 13(41), 7677-7688.
141. de Vicente, J., Vereda, F., Segovia-Gutiérrez, J.P., del Puerto Morales, M., and Hidalgo-Álvarez, R. (2010). Effect of particle shape in magnetorheology. *Journal of Rheology*, 54(6), 1337-1362.
142. Zhang, W.L., Tian, J., Zeng, H., Liu, J., and Tian, Y. (2019). Promoted electro-responsive performances in an interface-confined oxidized niobium carbide MXene. *Chemical Engineering Journal*, 366, 321-329.
143. Kuznetsov, N.M., Belousov, S.I., Bakirov, A.V., Chvalun, S.N., Kamyshinsky, R.A., Mikhutkin, A.A., Vasiliev, A.L., Tolstoy, P.M., Mazur, A.S., and Eidelman, E.D. (2020). Unique rheological behavior of detonation nanodiamond hydrosols: The nature of sol-gel transition. *Carbon*, 161, 486-493.
144. Pujala, R.K., and Bohidar, H. (2019). Slow dynamics and equilibrium gelation in fractionated montmorillonite nanoplatelet dispersions. *Colloid and Polymer Science*, 297, 1053-1065.





Gazili olmak ayrıcalıktır