

**POLİTİYOFEN/BORAKS KOMPOZİTİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ömer Yunus GÜMÜŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2010
ANKARA**

Ömer Yunus GÜMÜŞ tarafından hazırlanan POLİTİYOFEN/BORAKS KOMPOZİTİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL
Tez Danışmanı, Fizikokimya Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL
Fizikokimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Bekir SARI
Fizikokimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 25/01/2010

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ömer Yunus GÜMÜŞ

**POLİTİYOFEN/BORAKS KOMPOZİTİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ömer Yunus GÜMÜŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2010**

ÖZET

Bu çalışmada politiyofen (PT) ile boraksın kompozitinin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla kütlece %10 boraks içeren PT/boraks kompoziti yerinde (in-situ) kimyasal polimerleşme yöntemi ile FeCl_3 yükseltgen tuzu kullanılarak sentezlendi. PT, boraks ve PT/boraks malzemelerin karakterizasyon çalışmaları FTIR, termal analiz (TGA), XRD, element analizi, iletkenlik, dielektrik ölçümleri, manyetik duyarlılık, yoğunluk, tanecik büyüklüğü ölçümleri, SEM yöntemleri ile karakterize edildi ve zeta potansiyel değerleri ölçüldü. Numunelerden silikon yağı (SO) içerisinde bir hacim kesri serisinde ($\phi = 5-25\%$) hazırlanan süspansiyonların çökelme kararlılıkları belirlendi. Bu süspansiyonlar ER aktivitelerini test etmek amacıyla dış elektrik alanına (E) maruz bırakıldı, ER aktif oldukları belirlendi ve akıllı malzemeler olarak sınıflandırılabilmesi sonucuna varıldı. Ardından, süspansiyonların ER özelliklerini etkileyen hacim kesri, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklık gibi parametreler incelendi. Süspansiyonların viskoelastik davranışlarını belirlemek amacıyla sürünme testleri uygulandı ve numunelerin tersinir viskoelastik deformasyon gösterdiği anlaşıldı. Son olarak boraks/SO süspansiyon sisteminin titreşim sönümleme kapasitesi otomobil amortisörü

kullanılarak araştırıldı ve Boraks/SO süspansiyon sistemi için titreşim sönümlleme kapasitesi $E = 3$ kV de %68 olarak belirlendi.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : Politiyofen, boraks, kompozitler,
elektroreolojik akışkanlar, zeta potansiyeli, sürünme testi
Sayfa Adedi : 118
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF
ELECTRORHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE/BORAX
COMPOSITE
(M.Sc. Thesis)**

Ömer Yunus GÜMÜŞ

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

ABSTRACT

The aim of this study was to prepare a suitable composite from polythiophene (PT) and borax. For this, PT homopolymer and PT/borax composite, having 10 wt% borax, were synthesized by chemical oxidative polymerization using FeCl_3 as an oxidizing agent. Borax, PT and PT/borax composite samples were characterized by FTIR spectroscopy, thermal analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), elemental analysis, conductivity, dielectric measurements, magnetic susceptibility, density, particle size measurements, scanning electron microscopy (SEM) methods and zeta potential measurements. A volume fraction series of sample dispersions ($\phi = 5\text{-}25\%$) in silicone oil (SO) were prepared and sedimentation stabilities were determined. An electrorheological (ER) activity was observed from the samples, when subjected to an external electric field strength (E) thus, they were classified as smart materials. Some parameters effecting ER properties of the dispersions such as volume fraction, shear rate, E , frequency and temperature were investigated. Creep tests were applied to the suspensions to investigate viscoelastic behaviors and recoverable viscoelastic deformations observed.

Finally, 68% vibration damping capacity was determined for borax/SO suspensions system under $E = 3$ kV, using an automobile shock absorber.

Science Code	: 201.1.117
Key Words	: Polythiophene, borax, composites, electrorheological fluids, zeta potential, creep tests
Page Numbers	: 118
Supervisor	: Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

TEŞEKKÜR

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

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

Yardımlarından dolayı kıymetli arkadaşım Serkan GÜZEL ve aynı laboratuvarı paylaştığımız tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

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

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri maddi destek ve şahsıma sağladıkları yüksek lisans bursundan dolayı TÜBİTAK'a (Proje No: 107T711) ve boraks numunesi temini için de ETİ Holding'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xvii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması.....	4
2.2. Politiyofen	7
2.3 Boraks	9
2.4. Zeta Potansiyeli.....	10
2.5 Elektoreoloji	13
2.5.1. ER malzemeler	14
2.5.2. Elektoreolojik akışkanlarda yapı oluşumu	14
2.5.3. Elektoreolojik akışkanların reolojisi	15
2.5.4. ER etki üzerine etki eden önemli parametreler	17
2.5.5. ER akışkanların endüstriyel kullanım alanları	17
2.6. Sürünme Testleri	18

Sayfa

3. DENEYSEL KISIM	21
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	211
3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler	21
3.2.1. Vakum etüvü	21
3.2.2. Dijital kumpas	21
3.2.3. Dört nokta iletkenlik ölçer	22
3.2.4. Yoğunluk ölçümleri	22
3.2.5. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)	22
3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA)	22
3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	22
3.2.8. Element analizi	23
3.2.9. X-ışını kırınımı (XRD)	23
3.2.10. Öğütme işlemi	23
3.2.11. Dinamik Işık Saçılımı	23
3.2.12. Dielektrik sabiti	24
3.2.13. Gouy terazisi	24
3.2.14. Zeta potansiyeli	25
3.2.15. Süspansiyon hazırlanması	26
3.2.16. Çökelme kararlılığı	26
3.2.17. Akış ölçümleri	27
3.2.18. Elektroeometre ile yapılan ölçümler	27
3.2.19. Otomobil amortisöründe yapılan titreşim sönümleme çalışmaları	27
3.3. Politiyofen (PT) Sentezi	28

	Sayfa
3.4. PT/Boraks (%10) Kompozitin Sentezi.....	28
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA.....	30
4.1 FTIR Analizi.....	30
4.2. Termal Analiz Sonuçları	32
4.3. XRD Analizi Sonuçları	34
4.4. Element Analizi Sonuçları.....	36
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları	37
4.6. Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Ölçümü Sonuçları	39
4.7. Dielektrik Sabiti Ölçümü Sonuçları.....	41
4.8. Tanecik Boyutu Ölçümü Sonuçları.....	41
4.9. Süspansiyonların Kolloidal Kararlılıkları	42
4.10. Zeta Potansiyeli Ölçümleri	45
4.11. Elektoreolojik Ölçümler.....	54
4.11.1. Paralel levha elektrotlar ile yapılan akış ölçümleri	54
4.11.2. Elektoreometre ile yapılan elektoreolojik ölçümler.....	57
4.12. Titreşim Sönümler Ölçüm Sonuçları	70
4.12.1. Elektoreometre ile yapılanlar.....	70
4.12.2 Otomobil amortisöründe yapılanlar.....	72
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	80
KAYNAKLAR	81
EKLER.....	90
EK- 1 Tiyofen ve PT'nin FTIR spektrumu	91
EK- 2 Boraks'ın FTIR Spektrumu.....	92
EK- 3 Boraks ait TGA eğrisi	93
EK- 4 PT'ye ait TGA eğrisi	94

Sayfa

EK- 5 PT/Boraks kompozitin TGA eğrisi.....	95
EK- 6 Boraks'ın tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı.....	96
EK- 7 PT'nin tanecik büyüklüğü dağılımı	97
EK- 8 PT/boraks'ın tanecik büyüklüğü dağılımı.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. π -konjuge sistemde π - π^* enerji aralığı	5
Şekil 2.2. İletkenlerin, yarı iletkenlerin ve yalıtkanların elektronik band yapısı	5
Şekil 2.3. Heterosiklik polimerlerde yükseltgenme (p-doping) sonucu	6
polaron ve bipolaron yapılarının oluşumu.....	6
Şekil 2.4. PT'nin farklı doping seviyelerindeki band yapısı	7
Şekil 2.5. Tiyofenin FeCl_3 ile oksidatif polimerleşmesi	8
Şekil 2.6. Boraks anyonunun molekül geometrisi	9
Şekil 2.7. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.8. ERA'da yapı oluşumu	15
Şekil 2.9. Viskozite olayının şematik gösterimi.	16
Şekil 2.10. Lineer viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerininin zamanla değişimi	18
Şekil 2.11. Lineer olmayan viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerininin zamanla değişimi ..	20
Şekil 3.1. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökmenin şematik gösterimi ..	26
Şekil 4.1. Maddelerin FTIR spektrumu	31
Şekil 4.2. PT, PT/Boraks ve Boraks'a ait TGA eğrileri.....	33
Şekil 4.3. Boraks'ın XRD deseni.....	35
Şekil 4.4. PT'in XRD deseni	35
Şekil 4.5. PT/Boraks kompozitin XRD deseni	36
Şekil 4.6. Kolloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi	44
Şekil 4.7. Kolloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi.	44
Şekil 4.8. pH üzerine zamanın etkisi	45

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. Zeta potansiyeline pH etkisi	46
Şekil 4.10. Katyonik tuzların ζ üzerine etkisi	47
Şekil 4.11. Katyonik tuzların ζ üzerine etkisi	48
Şekil 4.12. Anyonik tuzların ζ üzerine etkisi.	49
Şekil 4.13. Anyonik tuzların ζ üzerine etkisi.	50
Şekil 4.14. Çeşitli yüzey aktif maddelerin ζ üzerine etkisi	51
Şekil 4.15. Çeşitli yüzey aktif maddelerin ζ üzerine etkisi	52
Şekil 4.16. Sıcaklığın ζ üzerine etkisi.....	53
Şekil 4.17. Sıcaklığın ζ üzerine etkisi.....	54
Şekil 4.18. Paralel plaka levha elektrotlar arasında ER akışkanın durumu:	55
Şekil 4.19. Süspansiyonlarının elektrik alan kuvveti ile akış sürelerinin değişimi	56
Şekil 4.20. Akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi,.....	57
Şekil 4.21. ER verimi üzerine hacim kesrinin etkisi.....	58
Şekil 4.22. Elektrik alan viskozite üzerine hacim kesrinin etkisi.....	59
Şekil 4.23. Kayma gerilimi üzerine hacim kesrinin etkisi	60
Şekil 4.24. Viskozite üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi	61
Şekil 4.25. Kayma gerilimi üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi	62
Şekil 4.26. Viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin etkisi	63
Şekil 4.27. Viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi.	65
Şekil 4.28. Viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi	65
Şekil 4.29. Viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi	66
Şekil 4.30. Kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi	67

Şekil	Sayfa
Şekil 4.31. Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi	68
Şekil 4.32. Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi.....	69
Şekil 4.33. Elastik modül üzerine zamanın etkisi.....	69
Şekil 4.34. Elastik modülün üzerine frekansın etkisi.....	70
Şekil 4.35. Kayma gerilimi üzerine frekansın etkisi.....	71
Şekil 4.36. Gerinim üzerine frekansın etkisi	72
Şekil 4.37. Modifiye Skoda amortisörün gövde salınım eğrileri.....	73
Şekil 4.38. Modifiye Skoda amortisörün aks salınım eğrileri.....	73
Şekil 4.39. Gerinimin zaman ile değişimi	75
Şekil 4.40. Gerinimin zaman ile değişimi	75
Şekil 4.41. Gerinimin zaman ile değişimi	76
Şekil 4.42. Gerinimin zaman ile değişimi	76
Şekil 4.43. Gerinimin zaman ile değişimi	77
Şekil 4.44. Gerinimin zaman ile değişimi	77

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2. 1. PT'nin çeşitli dopantlar ile elde edilen iletkenlik değerleri.....	8
Çizelge 2. 2. ERA'da aranan bazı özellikler	14
Çizelge 4.1. Boraks, PT ve PT/boraks kompozitinin termogravimetrik analiz sonuçları	34
Çizelge 4.2. Boraksın kimyasal bileşimi.....	37
Çizelge 4. 3. PT/boraks'ın element analizi sonuçları	37
Çizelge 4.4. PT, Boraks ve PT/Boraks'ın %verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri.....	39
Çizelge 4.5. PT, PT/Boraks ve boraks numunelerin ϵ sonuçları	41
Çizelge 4.6. Numunelerin tanecik büyüklükleri.....	42
Çizelge 4.7. Numunelerin yoğunluk, tanecik boyutu ve ÇKO değerleri	43
Çizelge 4.8. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi verileri	47
Çizelge 4.9. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu % geri kazanım sonuçları	79

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. PT' in SEM görüntüsü (1000X).....	38
Resim 4.2. Boraks'ın SEM görüntüsü (1000X)	38
Resim 4.3. PT/Boraks'ın SEM görüntüsü (1000X).....	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celcius
τ	Kayma gerilimi
$\dot{\gamma}$	Kayma hızı
ms	Milisaniye
γ	Gerinim
ζ	Zeta potansiyeli
ϵ°	Boşluğun dielektrik sabiti
ϵ	Örneğin dielektrik sabiti
S	Siemens
η	Viskozite
η_s	Süspansiyon viskozitesi
f	Frekans
t	Zaman
G'	Elastiklik modülü
d	Yoğunluk
σ	İletkenlik
F_p	Polarizasyon kuvveti
$F_{\eta E}$	İndüklenmiş viskoz kuvvet
ϵ_2	Taneciklerin dielektrik sabiti
ρ	Tanecikler arası mesafe
ϕ	Hacim kesri
λ	Işın dalga boyu
Pa s	Paskal saniye

Kısaltmalar**Açıklama****CTMAB**

Setiltrimetilamonyum bromür

ÇKO

Çökelme kararlılığı oranı

DLS

Dinamik ışık saçılımı spektrometresi

E

Elektrik alan kuvveti

E_t

Eşik enerjisi

ER

Elektroreoloji

ERA

Elektroreolojik akışkanlar

FTIR

Fourier transform infrared spektrometresi

İEP

İzoelektronik nokta

Na-DS

Sodyum dodesil sülfat

PAn

Polianilin

PIN

Poliindol

PPP

Poli(p-fenilen)

PPy

Polipirol

PIn

Poliinden

PVA

Poli(vinil alkol)

PT

Politiyofen

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

SO

Silikon Yağı

T

Sıcaklık

TEM

Geçirmeli elektron mikroskobu

TGA

Termogravimetrik analiz

X-RD

X-ışınları difraktometresi

1.GİRİŞ

Farklı özelliklerdeki iki ya da daha fazla maddenin birbirlerine uyum sağlayacak şekilde bir araya getirilmesiyle elde edilen daha üstün özellikteki malzemeye ‘kompozit’ denmektedir. Bu bağlamda kompozitin temel olarak iki bileşeni vardır. Bunlar genellikle metal, seramik ya da polimerden oluşmuş sürekli faz olan matriks ve bunun sardığı fiberler ya da karbon, grafit, boron, silisyum karbür, alimüna, metal oksitler ve cam gibi taneciklerden oluşmuş takviye fazıdır. Takviye ve matriks fazı için uygun bir bileşim seçilerek amaca yönelik istenilen özelliklerde bir yapı elde edilebilir. Bunun ışığında, polimerik kompozitler yüksek mukavemet, boyutsal ve termal kararlılık, aşınmaya ve kimyasallara karşı yüksek direnç, işlenebilirlik ve elektriksel özellikler gibi avantajlar sağlayabilmektedirler.

Plastikler olarak bilinen yaygın polimerler kimyasal, mekanik ve elektriksel yalıtkanlık gibi cazip özelliklerinden dolayı geleneksel olarak sıklıkla kullanılmıştır. Konjuge polimerlerin elektriksel iletkenlik özelliklerinin kullanılabileceği fikri 1960 yıllarına dayansa da, 1970 lerin ortalarına kadar araştırmalar önemli derecede ilgi görmemiştir [1]. Bunun sebebi konjuge polimerlerin kimyasal kontrollerinin zor olması ve birçok açıdan gelişmiş polimerlere nazaran özelliklerinin zayıf olmasıdır [2]. 1977 yılında Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa en basit poli konjuge sistem olan poliasetilenin bromür veya iyodür ile katkılanması sonucu iletkenlik sağladığını göstermiştir [3]. Bu önemli buluş konjuge polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini aydınlatmak için çok geniş, kapsamlı ve sistematik araştırmaların başlamasına sebep olmuştur. Önceleri önemsenmeyen makromoleküllerin bu sınıfı hem temel özellikleri hem de uygulama alanları açısından aşırı derecede ilgi görmüştür. Bunun sonucu olarak konjuge polimer biliminin kurucuları olan Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa 2000 yılında kimya alanında Nobel Ödülüne layık görülmüşlerdir [4-6].

Yaklaşık son yirmi yıl boyunca konjuge iletken polimerler elektronik, manyetik ve optik özelliklerinden dolayı araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmüşlerdir [7]. Bunun sonucunda bu polimerler transistörler, entegre devreler, fotovoltaiik hücreler,

ışık yayan diyotlar, piller, sensörler, elektrokromik camlar ve ekranlar gibi elektronik ve optik cihaz ve malzemelerde yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır [8-10]. Bunun yanı sıra iletkenlik özellikleri sayesinde biyosensörler, doku mühendisliği, nöral proplar, ilaç salım cihazları ve biyo-uyarıcılar gibi biyomedikal uygulamalarda [11], yüksek elektron çekimi ve düşük iyonlaşma potansiyelleri gibi sıra dışı özelliklerinden dolayı da elektroeolojik uygulamalarda [12] oldukça kullanışlıdır.

ER uygulanan dış elektrik alanı altındaki akışkanların akma ve deformasyon özelliklerinin incelendiği bilim dalıdır. Bu amaçla kullanılan malzemelere ER Akışkanlar (ERA) denmektedir. ERA'lar içerisinde süspansiyon edilen düşük viskoziteli sıvıdan daha yüksek dielektrik sabitine ya da elektriksel iletkenliğe sahip taneciklerin oluşturduğu süspansiyonlardır. Bu süspansiyonların yapısal ve ER özellikleri elektrik alan kuvvetini değiştirerek sistematik olarak ayarlanabildiklerinden akıllı malzemeler olarak dikkate alınmaktadırlar [12].

Birçok ERA inorganik, organik ve polimerik yarı iletken malzeme içermektedir. Burada genellikle inorganik olarak kristalin iyonik malzemeler, organik ve polimerik olarak da π -konjuge yapısında ve elektriksel iletkenliğe sahip malzemeler kullanılmaktadır. π -konjuge yapısındaki polimer taneciklerinin bölgesel elektron dağılımı uygulanan E altındaki ER etkisini indüklemektedir [13]. Bu amaçla kullanılan bazı iletken polimerler polianilin (PAn) [14], polipirol (PPy) [15], poliindol (PIN) [16], poliinden (PIn) [17], politiyofen (PT) [18] olarak sayılabilir.

Konjuge polimerler içerisinde PT esnekliği, kolay katkılanması, ısı ve elektriksel kararlılığının yüksek olması gibi özellikleri nedeniyle ilgi gören polimerlerdendir [19].

Polimer matrisli kompozitlerin bileşenleri olarak inorganik mineraller sıklıkla kullanılmaktadır. Bir inorganik mineral olan boraksın ısı ve mekanik dayanımı, doğada bol miktarda bulunması ve yarı iletken özelliğe sahip olmasından dolayı polimer kompozit olarak ERA ların bir bileşeni olabileceği düşünülmüş ve bu araştırmada kullanılmıştır.

Bu çalışmada, PT ve boraksın üstün özellikleri bir araya getirilerek ER aktif yeni bir kompozit malzeme sentezi amaçlandı. Bu amaçla önce FeCl_3 yükseltgen tuzu kullanılarak kimyasal yöntemle PT sentezlendi. Ardından uygun tanecik büyüklüğüne getirilmiş borakspentahidrat ve tiyofen monomerinden yerinde polimerleşme yöntemi ile %10,7 boraks içeren PT/boraks kompoziti sentezlendi. Hazırlanan PT, boraks ve PT/boraks numuneleri çeşitli yöntemlerle karakterize edildi. Bu numunelerden SO içerisinde hazırlanan süspansiyonların çökelme kararlılıkları tespit edildi ve ER aktiviteleri üzerine dağılan fazın hacim kesri, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklığın etkileri araştırıldı, süspansiyonlara sürünme testleri uygulanarak zaman içerisinde gösterdikleri deformasyonlar incelendi. Son olarak ta boraks/SO süspansiyon sisteminin otomobil amortisörleri üzerinde titreşim sönümleme testleri yapıldı.

2. GENEL BİLGİLER

Yıllar boyunca iletken polimerlerin işlenebilirliklerini, iletkenliklerini ve dayanıklılıklarını artırmak amacıyla çok sayıda araştırma yapılmıştır. PT, PAn, PPP iletken polimerleri ve türevleri gibi yeni polimerlerin sentezlenmesi için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [20,21].

Yeni polimerlerin sentezi, proses yöntemleri, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesine yönelik son gelişmeler yeni teknolojik uygulamalara olanak sağlamıştır. Daha iyi çevresel dayanıklılığı, kullanım amacına yönelik özelliklerinin ayarlanabilmesi ve işlenebilirliklerinin geliştirilmesi iletken polimerlerin elektrik ve elektronik endüstrisinde metallerin ve yarı iletken malzemelerin yerlerini almasını sağlamıştır. Bunun sonucunda iletken polimerler birçok yerde kullanılmaktadır.

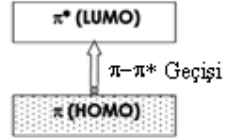
2.1. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

İletkenlik, elektriksel iletkenliğin yani malzemenin akım geçirme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Genellikle iletkenliği 10^{-8} S/cm'den küçük olan malzemeler yalıtkan, 10^{-8} ve 10^3 S/cm aralığında olanlar yarı iletkenler ve 10^3 S/cm'den büyük olanlar ise iletken olarak değerlendirirler [22]. İletken polimerlerin iletkenlik değerleri ise 10^2 - 10^{-7} S/cm aralığındadır [20].

Konjuge polimerlerin kimyasal bağlanması her bir karbon atomunda çiftleşmemiş elektron (π -bağı) oluşmasına yol açar. Polimer zincirindeki ardışık karbon atomlarının orbitalleri çakışmaktadır ve π -bağları bu orbitallerde sp^2p^z [6] konfigürasyonunda bulunmaktadır. Bu durum polimerin karbon zinciri boyunca elektron delokalizasyonuna yol açmaktadır ve bu delokalizasyon polimer zinciri boyunca yük taşınmasını sağlamaktadır. Bu yapıda elektriksel iletkenlik yük taşıyıcıların bulunmasından ve bu taşıyıcıların π -bağları boyunca hareket edebilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu yük taşıyıcıları yapıya doping denilen bir işlem sayesinde sokulmaktadır.

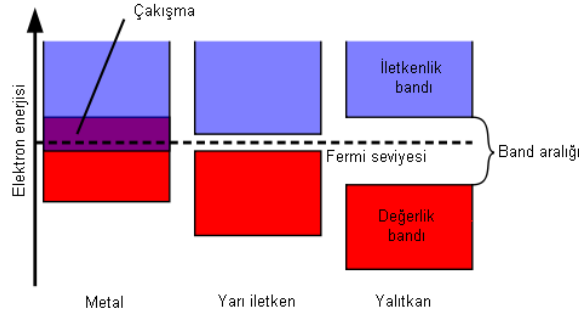
Konjuge polimerlerdeki π -bağları π - ve π^* - bandları olmak üzere iki banda ayrılmıştır. Her bir atomun π -bağında iki elektron bulunduğundan , π -bandı dolu π^* -

bandı ise boştur. Bu durumda π -bandı HOMO (değerlik bandı) ve π^* -bandı ise LUMO (iletkenlik bandı) olmaktadır. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı π - π^* enerji aralığı (E_g) olarak bilinir ve konjuge polimerlerin iletkenlik değerlerinde önemli role sahiptir [2,6].



Şekil 2.1. π -konjuge sistemde π - π^* enerji aralığı [2].

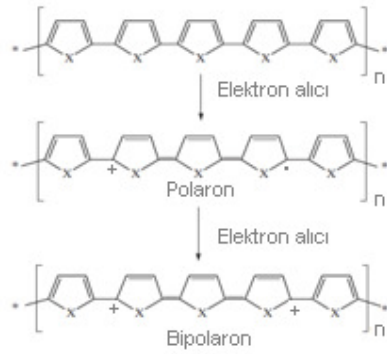
Yarı iletkenlerde E_g 1-4 eV aralığında [23] iken yalıtkanlarda bu aralık daha da büyümekte, iletkenlerde ise daha küçülerek değerlik bandı ile iletkenlik bandı çakışmaktadır.



Şekil 2.2. İletkenlerin, yarı iletkenlerin ve yalıtkanların elektronik band yapısı

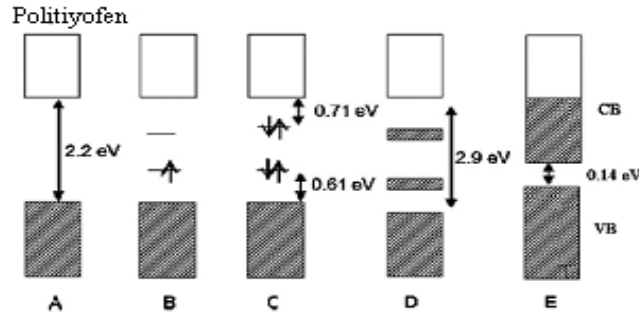
Doping, nötr bir polimerin yükseltgenmesi (p-doping) ya da indirgenmesi (n-doping) işlemidir. Bu işlem sonrasında dopant denilen karşıt anyon (p-doping ile) ya da kation (n-doping ile) oluşur. Doping sonrasında, yüklü polimer zinciri ile karşıt iyon arasında kuvvetli bir etkileşim olduğundan iletken polimer sisteminin net yükü sıfırdır. Bu işlem sonucunda polimere polaran (radikal iyon) ya da bipolaron (dikasyon ve ya dianyon) denilen yük taşıyıcı yapılar kazandırılmış olur. Tekrarlayan birimdeki elektronların komşu birimdeki çekirdekler tarafından çekilmesi sonucu zincir boyunca ya da zincirler arasında yük hareketliliğine sebep olur ve iletkenliğin sağlanmasına katkıda bulunur. Elektronların zincirler ya da yük odacıları arasında hareket etmesine elektron atlaması ya da hopping denir. Bu yük taşıyıcıların konjuge

iletken polimer zinciri boyunca düzenli olarak hareket etmesi sonucu iletkenlik sağlanmış olur. Doping kimyasal olarak ya da elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir [11].



Şekil 2.3. Heterosiklik polimerlerde yükseltgenme (p-doping) sonucu polaron ve bipolaron yapılarının oluşumu [11]

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi bir polaron (radikal kation) konjuge zincirde bir elektron kaybıyla oluşur. Konjuge zincirde bir kademe daha aynı şekilde yükseltgenme olduğunda polaran yapısındaki çiftleşmemiş elektron yapısı kaybolur ve dikasyon (bipolaron) oluşur [11]. Diğer bir ifadeyle doping seviyesi arttıkça polaronlar birleşerek bipolaronları oluşturular [23]. Ayrıca doping seviyesini artırarak veya dopant türünü değiştirerek iletkenlik artırılabilir [11].



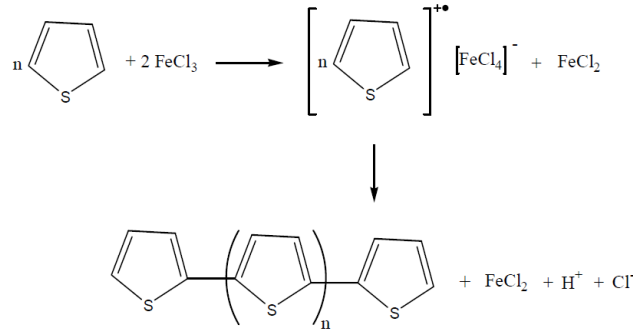
Şekil 2.4. PT'nin farklı doping seviyelerindeki band yapısı [24].

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi doping uygulanmamış (A) PT'de band aralığı 2.2 eV'dur. %1 oranında doping yapıldığında (B) polaron yapı oluşmaktadır. Yaklaşık %20 doping seviyesinde (C) band aralığı daralarak bipolaron yapı oluşmaktadır. %30 doping seviyesinde (D) bipolaron yapılar çakışarak iki tane band oluşturmaktadır. Hipotetik %100 doping seviyesinde (E) band aralığı oldukça daralarak PT hemen hemen metalik davranış göstermektedir.

2.2. Politiyofen

Beş üyeli hetrosiklik yapıdaki bir organik madde olan tiyofenin polimerleştirilmesi ile oluşan PT, hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. PT'nin kimyasal yöntemle ilk olarak polimerleştirilmesi 1980 yılında iki grup tarafından gerçekleştirilmiştir. Her iki sentez, 2,5-dibromotiyofenin metal katalizli polikondesasyonu ile sentezlenmiştir [19].

İletken PT'nin kimyasal sentezinde tiyofen uygun bir çözücünde çözülüp bir yükseltgen, indirgen veya katalizör madde varlığında polimerleştirilir. Genellikle yükseltgeyici veya indirgeyici madde olarak asit, baz ya da tuz kullanılır. Bu maddeler hem başlatıcı hem de dopant rolüne sahiptirler. PT'nin kimyasal sentezinde genellikle çözücü olarak kloroform kullanılırken, dopant olarak da demir (III) klorür kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada PT'nin çözücüsüz sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada FeCl_3 bir havan içine alınmış ve üzerine tiyofen monomeri ilave edilerek oda sıcaklığında öğütülmüş ve %96 verimle PT elde edilmiştir [25].



Şekil 2.5. Tiyofenin FeCl_3 ile oksidatif polimerleşmesi

PT'nin kimyasal sentezi için kullanılan bazı dopant tuzları AlCl_3 [26], SnCl_3 , SnCl_5 [27], ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ [28] olarak söylenebilir.

Çizelge 2. 1. PT'nin çeşitli dopantlar ile elde edilen iletkenlik değerleri [29].

Dopant (X^-)	Yapı	İletkenlik (S/cm)
SO_3CF_3^-	$(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{X}_{0,3}$	10-20
Yok	$(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{X}_{0,01}$	$1,5 \times 10^{-7}$
BF_4^- veya PF_6^-	$(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{X}_{0,06}$	0,02

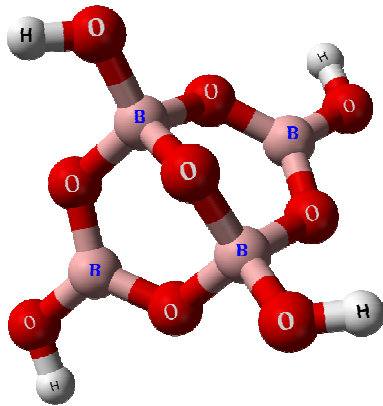
PT'nin elektrokimyasal sentezi ise, uygun bir çözücü içinde çözünmüş tiyofenin üç elektrotlu sistem ile (çalışma, karşıt ve referans elektrotlar) uygun bir elektrolit çözelti (dopant) içerisinde belli bir potansiyel uygulayarak gerçekleştirilmektedir. Bir çalışmada elektrolit çözeltisi olarak LiClO_4 ve çözücü olarak asetronitril kullanılmış ve 1,60 V'luk potansiyel uygulanarak PT sentezi gerçekleştirilmiştir ve $1,19 \times 10^{-3}$ S/cm değerinde iletkenlik elde edilmiştir [30]. Bir başka çalışmada aynı çözücü ve elektrolit ortamında nikel kaplı çelik elektrot üzerine PT sentezi gerçekleştirilmiştir [31]. Yine bir başka çalışmada, asetronitril çözeltisi içerisinde farklı elektrolit çözeltileri (tetrabutil amonyum perklorat, tetraetil amonyum tetrafloroborat ve tetrabutil amonyum hekzaflorofosfat) kullanılarak PT sentezi gerçekleştirilmiş ve sentez koşullarının iletkenlik üzerinde önemli ölçüde etkisi olduğu belirtilmiştir [32].

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PT'nin özellikleri elektrotun cinsi, akım yoğunluğu, sıcaklık, çözücü, elektrolit ve monomer derişimi gibi faktörlerden etkilenmektedir.

2.3 Boraks

Dünyada en yaygın bulunan bor minerali olan boraks tetra borik asidin sodyum tuzudur. Genellikle yumuşak ve renksiz kristallerden oluşan boraks suda oldukça iyi çözünmektedir. Ayrıca boraks birçok alanda kullanılan borik asite ve diğer boratlara kolaylıkla dönüştürülebilmektedir. Doğada Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) veya Tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) mineralleri halinde bulunan boraks bazı boratlardan da elde edilebilir. Dünyanın en büyük tinkal rezervi ise Türkiye'de Kırka/ Eskişehir'de bulunmaktadır [33].

Boraksın genel olarak kimyasal yapısı $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ şeklinde gösterilmektedir. Bu yapıda iki tane üçgen düzlem geometride üç koordinasyonlu bor atomundan oluşan $\text{BO}_2(\text{OH})$ ve iki tane tetrahedral geometride dört koordinasyonlu bor atomundan oluşan $\text{BO}_3(\text{OH})$ polianyonlarının oluşturduğu $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ anyonu bulunmaktadır [34]. Bu durumda boraksın kimyasal yapısını $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklinde göstermek daha uygundur.



Şekil 2.6. Boraks anyonunun molekül geometrisi

Boraks dekahidrat genel olarak derişik tinkal mineralinden elde edildiği gibi, göl sularından ve kramer borat cevherinden de elde edilebilmekte olup, 50°C'ye kadar ısıtıldığında boraks pentahidratı vermektedir. Boraks cam yünü, porselen ve emaye, borosilikat camları, ateşe dayanıklı malzeme, deterjan ve kozmetik, tıp, lehimcilik, tekstil, tarım gibi alanlarda doğrudan kullanıldığı gibi pek çok endüstri kolunun da girdi maddesidir [35].

2.4. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli süspansiyon içindeki herhangi bir taneciğın gösterdiği fiziksel bir özelliktir. Zeta potansiyeli kullanılarak süspansiyonların ve emülsiyonların bileşimleri optimize edilebilir ve ortamın kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir.

Bazı durumlarda süspansiyon içerisindeki tanecikler birbirini çekerek bir araya toplanır ve tanecik boyutunun büyümesine neden olurlar. Sonuçta bu kümelenmiş tanecikler yer çekiminin etkisiyle çökelirler.

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

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

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

Tanecikler maruz kaldıkları Brownian hareketlerinden dolayı birbirlerine yaklaştıklarında aralarında van der Waals etkiden dolayı çekme ve elektriksel çift tabakadan dolayı da itme kuvvetleri oluşur. Bu teoriye göre itme ve çekmelerden kaynaklanan enerji bariyeri taneciklerin birbirlerine yaklaşıp birleşmelerini engeller. Ancak tanecikler bu enerji bariyerinden daha büyük bir enerji ile

çarpıştıklarında çekme kuvvetleri taneciklerin tersinmez bir şekilde birleşmelerini sağlarlar. Bu nedenle eğer tanecikler yeteri kadar yüksek itme kuvvetlerine sahip olurlarsa dispersiyon çökelmeden kalır ve kolloidal sistem kararlı olur.

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

Eş. 2.2 tanecikler arası çekim potansiyelini belirtmektedir. Burada A Hamaker sabiti D ise aralıktır.

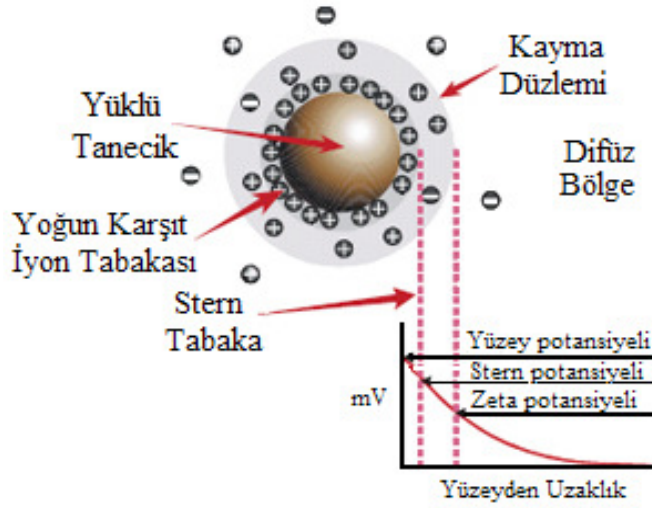
$$V_i = 2\pi\epsilon a \zeta^2 e^{(-\kappa D)} \quad (2.3)$$

Eş. 2.3 tanecikler arası itme potansiyelini belirtmektedir. Burada a tanecik yarıçapı, κ iyonik bileşimin bir fonksiyonu, ζ ise zeta potansiyelidir.

Süspansiyonun kararlı olması için itme kuvvetinin büyük olması gerekir. Bunun için de ζ değerinin büyük olması gerekmektedir.

Tanecik yüzeyindeki net yükün büyümesi, taneciğin etrafında bulunan yüzeyler arası bölgedeki iyon dağılımını etkileyecektir. Bunun sonucunda tanecik yüzeyine yakın bölgede tanecik ile zıt yüklü iyon derişimi artar. Bu şekilde tanecik ile etrafındaki zıt yüklü iyonlar arasında etkileşim olarak bir yapı oluşur. Oluşan bu yapıya elektriksel çift tabaka denir.

Tanecik etrafındaki sıvı ortamda iki kısım oluşur. İç kısımda iyonlar kuvvetli bir şekilde bağlanarak stern tabaka, dış kısımda ise daha zayıf iyon etkileşimi ile difüz tabaka oluşur. Difüz tabakada iyonların ve taneciğin içerisinde kararlı bir yapı oluşturdıkları kuramsal bir sınır vardır. Tanecik hareket ettiğinde bu sınır içerisindeki iyonlar da beraberinde hareket etmektedir. Bu sınırdaki potansiyel (hidrodinamik kayma yüzeyi) zeta potansiyeldir.



Şekil 2.7. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi

ζ değerinin büyüklüğü kolloidal sistemin kararlılığını belirlemektedir. Eğer süspansiyon içerisindeki taneciklerin hepsi büyük negatif ya da pozitif ζ değere sahip ise tanecikleri birbirlerini iterek bir araya gelemeyiz. Kararlı ve kararsız süspansiyonu birbirinden ayıran ζ değeri ya -30 ya da +30 mV'dur.

Zeta potansiyeli pH, elektrolit çözelti ve yüzey aktif madde ile değiştirilebilir. Sulu ortamda pH seviyesi ζ değerinde önemli bir etkiye sahiptir. Negatif ζ değerine sahip bir tanecik düşünülürse ortama alkali ilave edildiğinde negatif bir ζ oluşur. Bu süspansiyona asit ilave edilirse yükün nötralleşeceği bir noktaya ulaşılır. Asit ilavesine devam edildiğinde pozitif bir yükün oluştuğu gözlemlenir. Bu durumda pH'ya karşı ζ eğrisi yüksek pH değerinde negatif bölgede iken, pH azaltıldığında ζ azalarak eğri pozitif bölgeye geçer. Burada eğrinin $\zeta = 0$ V değerinden geçtiği bir pH değeri gözlemlenir. Bu noktaya 'izoelektronik nokta' denir ve bu tanecik özelliklerini belirlemede önemli bir parametredir. Bu noktada en az kararlılık oluşur.

Elektriksel çift tabakanın kalınlığı dispersiyondaki iyon derişimine bağlıdır ve ortamın iyonik kuvvetinden hesaplanabilir. İyonik kuvvet arttıkça çift tabaka iyice sıkışır ve kalınlık azalır. İyon değerliği de çift tabaka kalınlığını etkilemektedir. Al^{3+} gibi üç değerlikli bir iyon, Na^{+} gibi tek değerlikli bir iyonla göre çift tabakayı daha çok sıkıştıracağından ζ değerinde daha fazla düşüşe neden olacaktır.

İnorganik iyonlar yüklü yüzeyler ile iki yolla etkileşebilir. Birincisi izoelektronik nokta üzerinde hiçbir etkisi olmayan non-spesifik iyon adsorpsiyonu, ikincisi ise izoelektronik noktanın değişmesine sebep olan spesifik iyon adsorpsiyonudur. Tanecik yüzeyine iyonların spesifik adsorpsiyonu düşük derişimlerde bile ζ değerinde çarpıcı değişimlere sebep olur. Bazı durumlarda spesifik iyon adsorpsiyonu yüzey yükünün türünü değiştirebilir.

2.5 Elektoreoloji

Maddenin akış ve deformasyonunu inceleyen bir bilim dalı olan reoloji, Yunanca akış anlamına gelen “rheo” kelimesinden türemiş bir sözcüktür. Maddelerin akış davranışları uygulanan çeşitli etkiler altında değişiklik göstermektedir. Maddelerin akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin elektrik alan kuvveti (E) etkisi ile gerçekleşmesine elektoreoloji (ER), manyetik alan kuvveti etkisi ile gerçekleşmesine ise magnetoreoloji (MR) denmektedir.

Elektoreoloji olayı ilk defa 1896 da Alexander Wilmer Duff tarafından tesbit edilmiştir. Duff, bazı maddelerin üzerinden elektrik alan geçirildiğinde viskozitelerinde küçük değişimler olduğunu gözlemlemiştir [36]. Yine aynı yüzyıl içerisinde Priestley ve Wincler, nötral taneciklerin süspanse edilmesiyle oluşan ve dielektrik duyarlılık gösteren ortamda taneciklerin birleşerek boncuk gibi sıralandığını göstermişlerdir [37]. ER ve MR ile ilgili aktif çalışmalar 1940 yıllarında Willis W. Winslow’un üç patentiyle beraber başlamıştır [38-40]. ER bilimi 1949 yılında Winslow’un çalışmalarında elektoreolojik etkiyi elektrovizkozimetre ile nasıl ölçtüğünü yayınlaması ile doğmuş oldu [41]. Bu nedenle ER ‘Winslow etkisi’ olarak da bilinmektedir.

ER olayının temeli sürekli faz içerisinde dağılmış taneciklerin elektronik, atomik, dipolar ve yüzeyler arası polarizasyon gibi alan etkili polarlanabilmesine dayanmaktadır [12].

2.5.1. ER malzemeler

Uygulanan bir dış E altında akma verimi, kayıp ve depolama modülü gibi ER özelliklerinde değişme olan akışkanlara ER akışkanlar (ERA) denmektedir [42]. ERA mineral ya da silikon yağı gibi yalıtkan yağlar içerisinde 0,05-0,5 hacim kesri aralığında dispers edilmiş 1-100 μm büyüklüğünde polarize olabilen taneciklerden oluşmaktadır. ERA uygulanan birkaç kV/mm değerindeki E altında ER özelliklerinde çarpıcı bir şekilde ani ve tersinir olarak değişimler göstermektedir. İçinde süspansiyon oldukları sıvıdan daha yüksek dielektrik sabitine ve elektriksel iletkenlik değerine sahip olan bu taneciklerin süspansiyonundan oluşan ERA'lar, E kuvvetini değiştirerek yapısal ve ER davranış özellikleri ayarlanabilmelerinden dolayı akıllı malzemeler olarak değerlendirilmektedir.

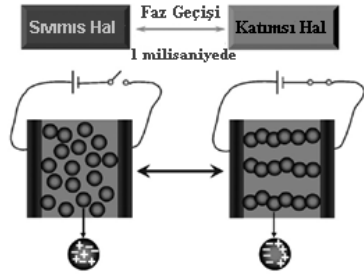
ER etkiyi algılamasındaki tersinirlik, viskozitede ve akma veriminde önemli derecede değişim, kısa tepki süresi gösterme, termal, mekanik ve kimyasal dayanım gibi birçok özellik, mühendislik uygulaması için ERA'lardan beklenmektedir [12].

Çizelge 2. 2. ERA'da aranan bazı özellikler [43]

Özellik	Değer
Sıfır alan viskozite	1 Pas
Akım yoğunluğu	$< 10 \mu \text{ A/cm}^2$ (3,5 kV/mm'de)
Akma verimi (yield strength)	4-15 kPa
Çalışma sıcaklığı	-30 – +150 °C

2.5.2. Elektoreolojik akışkanlarda yapı oluşumu

ERA üzerine E uygulanması sonucu her bir tanecik indüktif dipol kazanır. Bu durumda tanecikler alan doğrultusunda birbirini çekerek dizilirken, diğer taraftan da alana dikey düzlemde birbirlerini iterler. Dipol-dipol etkileşimler alan vektörüne doğru paralel olarak zincir yapısının oluşmasına sebep olurlar. Alan kuvveti değiştirildiğinde bu ipliksi yapıda sıvı halden katımsı hale ya da katımsı halden sıvı hale faz geçişleri gözlenir. E uygulandığında ya da kaldırıldığında milisaniye içerisinde bu yapının bütün fiziksel ve mekanik özellikleri değişir [12]. ER etki bu değişimler sonucunda oluşmaktadır.



Şekil 2.8. ERA’da yapı oluşumu [12]

2.5.3. Elektoreolojik akışkanların reolojisi

Katılar için reoloji, gerinim ile gerilim arasındaki ilişki ile belirlenirken, sıvılar için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki ile belirlenmektedir [44]. Uygulanan bir dış E altında ERA serbest akıştan katımsı hale hızlı bir geçiş yapar. Sıvıların bu davranışı genellikle Bingham plastik davranışı olarak tanımlanmaktadır. Oluşan bu yapı, uygulanan E değerine bağlı olarak deformasyonun olması ya da akmanın tekrar gerçekleşmesi için aşılması gereken kayma modülü ve akma verimi değerlerine sahiptir. Bunun anlamı akmanın gerçekleşmesi için minimum akma veriminin aşılmasının gerektiğidir.

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

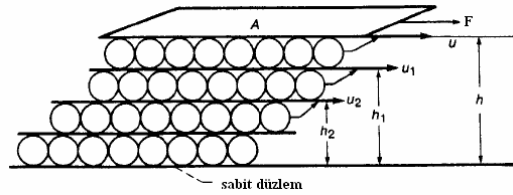
Eş. 2.4 bir Bingham sıvısı için temel eşitliği göstermektedir. Burada τ kayma gerilimi, τ_y akma verimi, η_s viskozite ve $\dot{\gamma}$ kayma hızıdır. Bir ERA için akma verimi $\tau - \dot{\gamma}$ akış eğrisinin sıfır $\dot{\gamma}$ değerine ekstrapolasyonu ile elde edilmektedir [42].

Artan kayma hızı karşısında viskozitesinde değişim olmayan sıvılara Newtonian sıvılar denmektedir. Aksine non-Newtonian sıvıların viskozitesi uygulanan kayma hızıyla değişmektedir. Bu değişme artan kayma hızıyla viskozitede ya azalış ya da artış olmak üzere iki türlü gözlenebilir. Eğer viskozitede azalma gözlemleniyorsa kayma incelmesi, eğer artma gözlemleniyorsa kayma kalınlaşması (dilatant) olarak karakterize edilirler. ERA’ların viskozitesi genelde artan kayma hızı ile azalarak

psödöplastik özellik gösterme eğilimindedir. Düşük kayma hızında görünür viskozite ile kayma hızı arasında $\eta_a \propto 1/\dot{\gamma}$ bağıntısı vardır [45].

Reolojinin temel terimlerini kayma gerilimi (τ), kayma hızı ($\dot{\gamma}$), dinamik viskozite (η) ve kinematik viskozite (ν) şeklinde sıralayabiliriz. Kayma gerilimi uygulanan kuvveti (F) etkin alana (A) bölerek hesaplanabilir [37].

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



Şekil 2.9. Viskozite olayının şematik gösterimi. F: sürtünme kuvveti, A: yüzey alanı, u: bağıl hız, h: düzlemeler arası kalınlık

Kayma gerilimi ve kayma hızı bilindiğinde viskozite Eş. 2.3'den hesaplanabilir.

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

Eş. 2.6 ile bulunan η değerini Eş. 2.7'de görüldüğü gibi yoğunluğa bölerek kinematik viskozite hesaplanabilir. Bu eşitlik Newton ilkesini göstermektedir.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.7)$$

ER uygulamalarındaki hesaplamalarda E dikkate alınmalıdır. Örneğin Eş. 2.8'den hesaplanan her bir taneciği birbirinden ayırmak için gerekli kuvvet olan kayma gerilimi, elektrik alan varlığında polarizasyon katkısıyla hesaplanabilir. ERA'ların akma direnci polarizasyon ve viskoz kuvvetlerin hareketinin bileşkesidir.

$$\tau = \tau_E + \tau_V \quad (2.8)$$

Burada τ_E uygulanan dış elektrik alanın etkileri (polarizasyon kuvvetleri) ki buna Bingham kayma gerilimi de denilmektedir, τ_V elektrik alan yokken akıştaki dirençtir (viskoz kuvvetler) ki buna da hidrodinamik ve ya viskoz bileşen de denilmektedir. Uygulanan bir E değerinde $\dot{\gamma}$ ile τ arasındaki bağıntı Eş. 2.8'den türetilerek şu şekilde verilebilir;

$$\tau = \tau_E + \eta_s \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

Burada, η_s , $E = 0$ kV'de süspansiyonun dinamik viskozitesi ve $\dot{\gamma}$ kayma hızıdır. Bingham materyalleri belli bir akış indeksine sahip plastik kütlelerdir. Bingham plastik akışkanlar için, Newtonian modeli:

$$\tau = \tau_V + \eta \frac{du}{dy} \quad \tau > \tau_y \text{ ise} \quad (2.10)$$

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

2.5.4. ER etki üzerine etki eden önemli parametreler

ER etki uygulanan elektrik alan kuvveti [46, 47], elektrik alan frekansı [48, 49], kayma hızı, tanecik iletkenliği [38, 50], tanecik dielektrik özelliği [51, 52], tanecik hacim kesri [53], sıcaklık [54, 55], tanecik boyutu [56], promotor [57] ve koloidal kararlılık gibi parametrelere bağlıdır. Bu parametrelerin ER'ye nasıl etki ettikleri sonuçlar ve tartışma bölümünde ayrıntılarıyla tartışılmıştır.

2.5.5. ER akışkanların endüstriyel kullanım alanları

Bir ER akışkan E etkisiyle hızlı, etkili ve tersinir bir şekilde sıvı halden katımsı hale geçmektedir. Bu özelliği sayesinde mekanik hareketlerin iletimi ve kontrolünde mekanik-elektronik arayüz olarak kullanılabilir. Debriyaj [58], fren [59], titreşim sönümleyen sistemler [60], hareket sağlayan sistemler [61], hidrolik valfler ve robot kontrol [62] sistemleri gibi alanlarda birçok ER cihazı rapor edilmiş ve patentleri

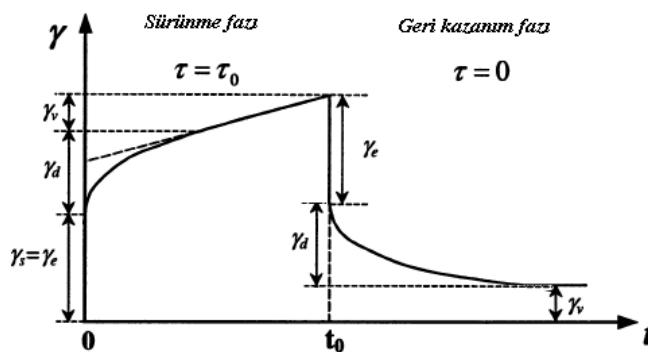
alınmıştır. Bu cihazlar arasında titreşim azaltıcı sistemler, ER akışkanın çok yüksek akma verimine veya geniş sıcaklık aralığına sahip olmasını gerektirmediği için oldukça yoğun ilgi görmektedir. Titreşim sönümleyiciler, robot kolları, mil yatak sönümleyicileri, sismik kontrol sistemleri önerilen titreşim azaltıcı sistemlerden bazılarıdır [63].

ER cihazları tam olarak ticari ürünlere dönüştürülememişlerdir. Bunun temel sebepleri (a) yeterince büyük akma veriminin sağlanamaması; (b) ER etkinin 100 °C'den sonra keskin bir düşüş göstermesinden dolayı geniş bir çalışma sıcaklık aralığının olmaması; (c) zayıf çökelme kararlılığı göstermesi; (d) bir kere kirlendikten sonra fonksiyonelliğini kaybetmesi şeklinde sıralanabilir. ER teknolojisi bu sorunlar aşıldığı an bir sıçrama gösterecektir [63].

2.6. Sürünme Testleri

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

Sürünme fazı



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

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

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

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

Lineer viskoelastik malzemede, γ_s malzemenin elastiklik özelliğini temsil etmektedir. γ_s tersinir olup τ_0 kaldırıldığında gözden kaybolur ve geri kazanımda γ_e olarak temsil edilir. İkinci bileşen γ_d , geciken elastik gerinimi temsil eder ve zamana bağlı azalan bir eğilim gösterir. Tamamen geri kazanım için zaman gerektirir ve bu durum polimerik malzemede zincir çözülmesine atfedilebilir. Üçüncü bileşen γ_v , gerinimin tersinmez bileşeni olan viskoz akıştır ve lineer olarak artış gösterir (Şekil 2.10).

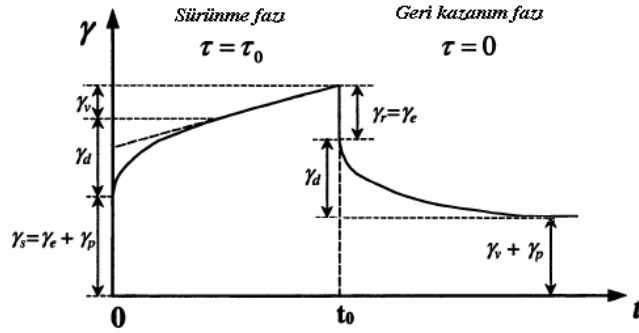
Geri kazanım fazı

Şekil 2.11’de malzeme üzerindeki gerilim kaldırıldığında anlık elastik tepki (γ_e) hemen, geciken elastik tepki (γ_d) ise kademeli olarak geri kazanılır. Bu nedenle zamana bağlı geri kazanılan gerinim $\gamma_R(t)$ Eş. 2.12’deki gibi gösterilir,

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

Lineer viskoelastik malzemelerde γ_s , gerilim kaldırıldığı zaman tamamen geri kazanılır ($\gamma_s = \gamma_e$). Ancak lineer olmayan viskoelastik malzemelerde γ_s , elastik (γ_e) bileşen ve plastik (γ_p) bileşeni de içerir ($\gamma_s = \gamma_e + \gamma_p$). Şekil 2.11’de görüldüğü gibi $\gamma_r = \gamma_e$ olup gerilim kaldırıldıktan sonra viskoz (γ_v) ve plastik deformasyonlar (γ_p) geri kazanılamaz. Ayrıca geri kazanım fazında hem lineer hem de lineer olmayan viskoelastik malzemelerde zamanla geri kazanılabilir gerinim (γ_R), elastik geri kazanıma da eşit olan anlık bileşen (γ_r) ve (γ_d) şiddetindeki zamana bağlı bileşenlerden oluşur [64]. Bu durumda zamanla kazanılabilen gerinim aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

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



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

ERA'ların akışının mekanistik kaynağına ışık tutmak adına yapılan sürünme testleri üzerine literatürde az çalışma bulunmaktadır. Otsubo ve Edamura TiO_2 /polimer kompozit/SO sisteminin sürünme davranışını inceledikleri bir çalışmada, süspansiyonun anlık elastik tepki, ardından geciken elastik deformasyon ve sonra viskoz akış sergilediğini rapor edilmişlerdir. Akma verimine yakın gerilim değerlerinde süspansiyonun elastik katı gibi davrandığı, daha yüksek gerilimlerde ise gerinimde adım adım artmaların sergilediği belirtilmiştir [65]. Li ve ark. tarafından magnetoreolojik akışkanlar içinde düşük kayma gerilimlerinde viskoelastik davranış, daha yüksek gerilimlerde ise lineer olmayan davranış gözlenmiştir [64]. HClO_4 ile doplanmış poli(3-tiyofenasetik asit)'in SO içerisindeki süspansiyonlarının da benzer davranışlar sergilediği rapor edilmiştir [66].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyde kullanılan analitik saflıktaki kimyasal maddeler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan temin edildiği şekilde kullanıldı.

<u>Kimyasal Madde</u>	<u>Temin Edilen Üretici Firma</u>
Tiyofen ($d=0,99 \text{ g mL}^{-1}$, %90 saflıkta,)	Merck
Demir (III) klorür (Susuz, %98 saflıkta)	Merck
Potasyum tiyosiyanat (% 98 saflıkta)	Merck
Kloroform ($d = 1,481 \text{ g mL}^{-1}$, %99 saflıkta)	Carlo Erba
Aseton ($d = 0,790 \text{ g mL}^{-1}$, %99 saflıkta)	Merck
Etanol ($d = 0,789 \text{ g mL}^{-1}$, %99,9 saflıkta)	Merck
H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ g mL}^{-1}$)	Emir Kimya
HCl ($d = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$)	Emir Kimya
Silikon yağı ($\eta = 200 \text{ mPa s}$; $d = 0,97 \text{ g cm}^{-3}$ ($T=25^\circ\text{C}$ 'de); $\varepsilon = 2,61$)	Aldrich
Boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	ETİ Maden Kırka Bor İşletme Müdürlüğü

3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.2.1. Vakum etüvü

Sentezlenen PT, PT/Boraks kompoziti ve öğütülen boraks 15 mbar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus D-6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

3.2.2. Dijital kumpas

İletkenlik ölçümleri ve dielektrik ölçümleri için pellet haline getirilen boraks, PT, PT/Boraks ve numunelerin kalınlıkları Mitutoyo marka dijital kumpas ile ölçüldü.

3.2.3. Dört nokta iletkenlik ölçer

Pellet haline getirilen boraks, PT, PT/boraks kompozitin iletkenlik ölçümleri için, PC Card 1716 model bilgisayarlı iletkenlik ölçer cihazı kullanıldı. 0,08 g standart kütlede tartılan numuneler, 5 toncm⁻² basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin dc iletkenlikleri prop aralığı 0,1 cm olan dört nokta aleti ile oda sıcaklığında ölçüldü.

3.2.4. Yoğunluk ölçümleri

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

3.2.5. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

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

3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

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

3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Altın kaplanmış boraks, PT ve PT/boraks kompozitin yüzey yapılarının görüntüleri değişik büyütmelede, MTA Mineraloji ve Petrografi Araştırmaları Laboratuvarında FEI Quanta MK2 model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

3.2.8. Element analizi

Örnek bileşimi hakkında bilgi edinmek amacı ile PT ve PT/boraks kompozitin CHNS element analizleri Elementar Analysensysteme GmbH varioMICRO CHNS cihazı ile, PT ve PT/boraks kompozitinde bulunan Fe tayini Perkin-Elmer Analyst 800 Model AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) ile, PT/boraks kompozitinde bulunan B tayini ise Agilent 7500a ICP-MS ile TÜBİTAK-ATAL laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

3.2.9. X-ışını kırınımı (XRD)

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

3.2.10. Öğütme işlemi

Boraks mineralinin ön öğütme işlemi Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Bölümü'nde mekanik alaşımlama cihazı ile yapıldı. Bu ön öğütme işleminden geçirilmiş boraks ile sentezlenen PT ve PT/boraks numuneleri vakum etüvünde kurutularak tanecik boyutunu küçültmek amacı ile. Gazi Üniversitesi MMF Makine Mühendisliği Bölümü'nde bulunan üç boyutlu (X, Y, Z eksenlerinde dönebilen) bir bilyalı değirmende 48 saat süreyle öğütüldü.

3.2.11. Dinamik Işık Saçılımı

Öğütülmüş olan örneklerin tanecik büyüklüğü, G.Ü. MMF Makina Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Malvern Mastersizer E version 1.2 b Analyzer, 18 mm çapında He-Ne lazer kaynağına sahip Dinamik Işık Saçılımı Spektrometresi ile tayin edildi.

Bu amaçla PT numunesi 20°C'deki saf su içerisinde boraks ve PT/boraks ise 20°C saf etil alkol içerisinde dağıtıldı ve ölçümler boyunca sürekli karıştırıldı. Bu teknikte monokromatik ışık kaynağı numunenin bulunduğu hücre içerisine gönderilir ve saçılan ışığın şiddetinden dağılan tanecik boyutu Fraunhofer saçılma teorisine [67] göre hesaplanır.

3.2.12. Dielektrik sabiti

Dört nokta iletkenlik ölçümleri için hazırlanan numunelere ait disklerin dielektrik sabitleri G.Ü. FEF Fizik Bölümü'nde bulunan HP 4192 A LF Empedans Analizörü cihazında Ohm yasasına göre potansiyel taraması yapılarak, 20°C sıcaklıkta ve 1 MHz frekansta gerçekleştirildi. Örneklerin dielektrik sabitleri Eş. 3.1 kullanılarak hesaplandı:

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

Bu eşitlikte;

C: kapasitans,

ϵ_0 : boşluğun dielektrik sabiti,

ϵ : örneğin dielektrik sabiti,

d: numune kalınlığı,

A: numune yüzey alanını ifade etmektedir.

3.2.13. Gouy terazisi

Numunelerin gram başına manyetik duyarlılık (X_g) ölçümleri Sherwood Scientific, MKI Model Gouy terazisi ile 22°C sıcaklıkta yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks tüp içerisine yüksekliği 1,5 cm'den az olmayacak şekilde konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı. Gram başına manyetik duyarlılık değerleri Eş.3.2'den hesaplandı.

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

Bu eşitlikte,

X_g : gram başına manyetik duyarlılık,

C_{std} : kalibrasyon sabiti,

R_0 : boş tüpün hassaslık değeri,

R : numune ve tüpün hassaslık değeri,

l : numunenin tüp içerisindeki boyu,

m : numunenin kütleini ifade etmektedir.

3.2.14. Zeta potansiyeli

Numunelerin zeta potansiyel (ζ) ölçümleri Lazer Doppler Elektrophoresis tekniği ile çalışan Malvern Nano-ZS marka zeta-sizer cihazı ile yapıldı. Yüklü bir parçacık, bir hücre içinde bulunan iletken bir çözelti içine konulup bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektrik alan (E) uygulandığında parçacıklar kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket eder. Bu hareketin hızı ise parçacığın ζ ile doğru orantılıdır. Yani parçacığın ζ ne kadar yüksek ise parçacığın hareket hızı da o oranda yüksek olacaktır. İşte parçacıkların bu hareketi ve mobilitesi (U) bir mikroskopla kullanıcı tarafından veya Lazer Doppler tekniği ile cihazlar tarafından gözlenir ve ölçülür. Bu şekilde belirlenen parçacığın elektrik alanda hareket hızı (elektroforetik mobilitesi) Henry denklemi (Eş. 3.4) yardımıyla ζ 'ne çevrilir.

$$U = \frac{V}{E} \quad (3.3)$$

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

Henry denklemi;

$$U_E = \frac{2\epsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (3.4)$$

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

Zeta potansiyeli ölçümleri için PT ve PT/boraks numunelerinden 0,01g alınarak balon jojeler içerisinde üzerleri saf su ile 100 mL ye tamamlandı ve koloidal dispersiyon içerisindeki örnek derişimi 0,1g/L ye getirildi. Hazırlanan numunelere yarım saat süresince 50 Hz frekansta ultrasonik uygulandı ve iyonik denge sağlanması için ölçümlerden önce en az 2 saat bekletildi.

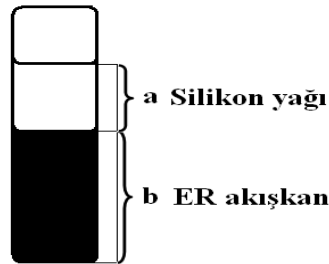
3.2.15. Süspansiyon hazırlanması

Öğütülerek belirli tanecik büyüklüğüne getirilen ve 24 saat 70°C’de vakum etüvünde kurutulan numunelerin, SO içinde çeşitli hacim kesirlerinde ($\phi = \%5, \%10, \%15, \%20, \%25$ v/v) süspansiyonları hazırlandı ve aşağıda tarif edildiği şekilde çökelme kararlılıklarına bakıldı. Ardından elektoreolojik çalışmalara geçildi.

3.2.16. Çökelme kararlılığı

Numunelerin koloidal kararlılıklarının tayini amacıyla SO içerisinde hazırlanan süspansiyonlar, 25°C’deki sabit sıcaklık su banyosunda 25 gün süreyle bekletildi. Koloidal kararlılığa derişimin etkisini incelemek amacıyla çeşitli hacim kesirlerinde hazırlanan süspansiyonlarda ($\phi = \%5, \%10, \%15, \%20$ ve $\%25$ v/v) çalışıldı. İlk çökelmenin görüldüğü gün süspansiyonun koloidal kararsızlık süresi olarak tespit edildi. Eş. 3.5’den yararlanarak çökelme kararlılığı oranları hesaplandı.

$$\text{Çökelme Oranı} = \frac{b}{(a+b)} \times 100 \quad (3.5)$$



Şekil 3.1. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökmeyin şematik gösterimi

3.2.17. Akış ölçümleri

Süspansiyonların akış ölçümleri iki paralel pirinç levha elektrot arasında $E = 0,0-3,0$ kV/mm aralığında 0,5 kV/mm artışlarla değişen değerlerdeki elektrik alanda, akış süreleri bir dijital kronometre ile ölçülerek belirlendi. Akış ölçümlerinde elektrot genişliği 1,0 cm, elektrotlar arası mesafe 0,5 cm, elektrotlar arasındaki madde yüksekliği 2,0 cm ve ölçümün yapıldığı sıcaklık 25°C olarak kaydedildi. Elektrik alan uygulamak için 0–10 kV aralığında güç üretebilen Fug Electronics HCL 14 model yüksek gerilim kaynağı kullanıldı.

3.2.18. Elektroeometre ile yapılan ölçümler

Bir önceki çalışmada paralel levha elektrotlar ile ER aktif oldukları belirlenen ve eşik enerjileri (E_t) hesaplanan süspansiyonların, ER aktiviteleri üzerine kayma hızı, derişim, sıcaklık, zaman, elektrik alan kuvveti ve frekansın etkileri araştırıldı. Bu amaçla Thermo-Haake RS600 model, 0,001–1500 s⁻¹ aralığında kayma hızı uygulayabilen, 35 mm çapında paralel plakalı tork elektroeometre kullanıldı. Beş farklı hacim kesrinde ($\phi = \%5-\%25$) hazırlanan süspansiyonların ER davranışları üstteki parametrelerin bir fonksiyonu olarak ölçülerek değerlendirildi. Ardından numunelere viskoelastik özelliklerini belirlemek amacıyla sürünme testleri uygulandı.

3.2.19. Otomobil amortisöründe yapılan titreşim sönümleme çalışmaları

Boraks/SO süspansiyonun ($\phi = \%15$) dış elektrik alan kuvveti altında titreşim sönümleme kapasitesi ölçüldü. Bu amaçla dışarıdan elektrik uygulanabilecek şekilde modifiye edilen (iç tüp anot ve dış tüp katot olarak) Skoda otomobil amortisörü içine 250 mL numune konuldu. Gazi Üniversitesi TEF Otomotiv Bölümünde bulunan Thepra marka hidrolik amortisör titreşim sönümleme test düzeneğinde deneyler $E = 0-3$ kV/ 10 mm aralığında ($E = 0,5$ kV artışlarla) gerçekleştirildi. Test cihazı; tekerlek, aks, yay, amortisör, tekerleği döndüren elektrik motorlu tambur, gövde ve aks titreşimlerinin salınım şekillerinin oluşturulmasını sağlayan çizici, yaylanan kütle ve kontrol düğmelerinden oluşmuştur. Test cihazı 400 V gerilim ve 16 A'lık akım

değerlerine sahiptir. Tamburu döndüren elektrik motorunun gücü ise 1,5 kW'tır. Toplam kütle 120 kg, yaylanan kütle 60 kg ve yaylanmayan kütle ise 14 kg dır. Cihaz üzerinde bulunan süspansiyon yayının ve lastik tekerleğin yay katsayıları sırasıyla 13 000 N/m ve 65400 N/m'dir. Çizici üzerinde gövde ve aks titreşimlerinin salınım şekillerini çizmeye yarayan iki farklı renkte kalem bulunmaktadır. Yol şartları alt kısma yerleştirilmiş tambur tarafından oluşturuldu. Yol pürüzlülüğü ise tekerlekle tambur arasından bir uyarıcının geçirilmesiyle sağlandı. Yaylanan kütle ile aks arasına süspansiyon yayı ve amortisör bağlandı. Test esnasında oluşan aks ve gövde hareketleri çelik çubuklar vasıtasıyla mekanik olarak kalemleri hareket ettirdi. Böylece kalemler salınımları direkt olarak kağıda çizdi.

3.3. Politiyofen (PT) Sentezi

Kimyasal yöntemle PT sentezinde, dopant olarak FeCl_3 ve çözücü olarak CHCl_3 kullanıldı. Polimerleşme için $n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}}$ oranı 1:1 olacak şekilde alındı. Bu amaçla 3 mL tiyofen 50 mL kloroform içinde çözüldü ve geri soğutucu altında oda sıcaklığında karıştırılarak ortamdaki 10 dakika $\text{N}_{2(g)}$ geçirildi. Daha sonra bu çözeltiye 6,14 g susuz FeCl_3 ilave edildi. Tepkime 40-45 °C sıcaklıkta $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde 3 saat devam ettirildi ve sonrasında ortam oda sıcaklığını getirilerek 21 saat daha tepkime sürdürüldü. Tepkime sonunda oluşan PT, gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompu vasıtasıyla 90°C'daki sıcak saf su ve oda sıcaklığındaki etil alkol ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi eklenerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar yıkamaya devam edildi. %40 verimle elde edilen koyu kahve renkli PT vakum etüvünde 70°C'da 24 saat süre ile kurutuldu; havanda dövüldükten sonra bir gece daha etüvde tutulup karakterizasyon çalışmaları için kullanıldı.

3.4. PT/Boraks (%10) Kompozitin Sentezi

Yerinde polimerleşme ile kompozit sentezinde, dopant olarak FeCl_3 ve çözücü olarak CHCl_3 kullanıldı. Kompozit sentezi için, $n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}}$ oranı 1:1 olarak alındı. Bu amaçla boraks pentahidrat 24 saat mekanik alaşımlama cihazında, ardından 24 saat üç boyutlu bilyeli değirmende öğütülerek tanecik boyutu 0,06-1 mm den 6 μm ye

düşürüldü ve vakum etüvünde 50°C'de 24 saat kurutularak kompozit sentezine hazır hale getirildi. Kompozit sentez aşamasında 6,542 g susuz FeCl₃ 40 mL CHCl₃ içinde 40-50°C'de 15 dakika karıştırılarak çözüldü. Ayrı bir beherde 0,15 g boraks 15 mL CHCl₃ içerisinde tamamen dağılmasını sağlamak amacıyla 5 dakika ultrasonik dalga ($v = 35$ Hz) uygulandıktan sonra FeCl₃ çözeltisi içerisine eklendi. Bu karışım 30 dakika N_{2(g)} geçirilerek karıştırıldı. Bu tepkime ortamına 15 mL CHCl₃ içerisinde çözünmüş 3,18 mL tiyofen damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Bu karışım geri soğutucu altında 40–45°C'da N_{2(g)} geçirilerek üç saat karıştırıldı. Ardından reaktör sıcaklığı oda sıcaklığına düşürülerek tepkime 21 saat daha sürdürüldü. Bu süre sonunda oluşan kompozit gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompunda 70°C'daki sıcak etil alkol ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi ilave edilerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar kompoziti yıkamaya devam edildi. Koyu kırmızı renkte %43 verimle elde edilen ürün (1,52 g) vakum etüvünde 70°C'da 24 saat kurutuldu. Ürün havanda dövüldükten sonra bir gece daha etüvde bekletildi, desikatöre alınarak karakterizasyon çalışmaları için kullanıldı. Gravimetrik olarak yapılan hesaplamada kompozitteki boraks içeriğı %9,9, PT içeriğı ise %90,1 olduğı görüldü.

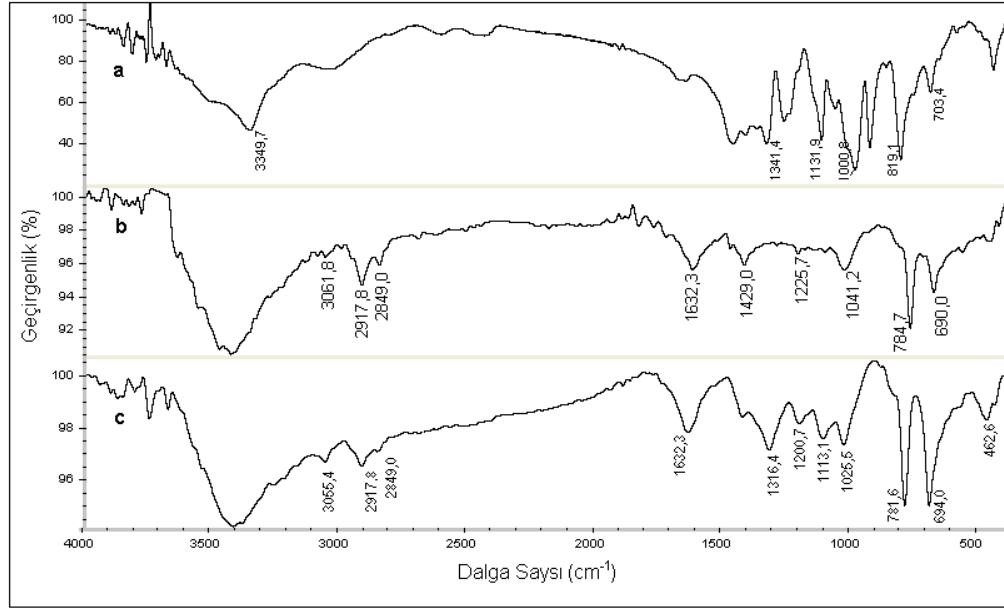
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1 FTIR Analizi

Boraks, PT ve PT/boraks kompozit numunelerin yapı analizleri FTIR spektrometresi ile yapıldı, sonuçlar aşağıda irdelendi.

Şekil 4.1 de Boraks, PT ve PT/Boraks kompozitin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kimyasal yöntemle sentezlenen PT'nin IR spektrumu değerlendirildiğinde $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ de görülen zayıf pikler aromatik C-H gerilme titreşimi, 1422 , 1316 ve 1200 cm^{-1} civarında oluşan zayıf pikler tiyofen halkasının simetrik ve asimetrik C=C gerilme titreşimleri, 1100 ve 1020 cm^{-1} C-H düzlem içi eğilme, 781 cm^{-1} de aromatik C-H düzlem dışı eğilme bandı ve son olarak 694 cm^{-1} de aromatik halkadaki C-S bağına ait gerilme titreşimi görülmektedir. PT'nin IR spektrumunun tiyofenin spektrumuyla karşılaştırılması sonucunda bantların düşük veya yüksek alana kayması, kimyasal olarak polimerleşmenin gerçekleştiğini desteklemektedir. Sonuçlar literatürdeki çalışmalarla uyushmaktadır [9, 68-70].

Şekil 4.1 de görülen boraksın spektrumu literatüre göre değerlendirildiğinde 3349 cm^{-1} oluşan pik O-H gerilme titreşimine, 1341 ve 1131 cm^{-1} de oluşan pikler sırasıyla tetrahedral geometride bulunan B-O ve üçgen düzlem geometride bulunan B-O bağlarına aittir. 819 cm^{-1} de görülen pik B-OH bağından ve 703 cm^{-1} de görülen pik ise B-O-B bağının bükülmesinden kaynaklanmaktadır. Söz edilen bantlardan başka zayıf ve dar bantlar da elde edilmiştir. Bu bantların yapıdaki polianyon komplekslerinden kaynakladığı düşünülmüştür. Ayrıca $[\text{B}_4\text{O}_7]$ yapısının $1370-1330\text{ cm}^{-1}$, $1090-1070\text{ cm}^{-1}$ ve $1000-900\text{ cm}^{-1}$ de absorpsiyon bantları verdiği bilinmektedir [71-73].



Şekil 4.1. Maddelerin FTIR spektrumu: (a) Boraks (b) PT/Boraks (c) PT

PT/boraks kompozit spektrumunda PT den kaynaklanan $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-H gerilme titreşimine ait pik görülmektedir. PT spektrumunda görülen C=C simetrik ve asimetrik gerilimlerine ait olan 1316 , 1200 ve 1025 cm^{-1} deki piklerin, PT/boraks kompozit spektrumunda PT ve boraksın etkileşmesinden dolayı 1429 , 1225 ve 1041 cm^{-1} değerlerine kaymış olduğu görülmektedir. Boraks spektrumunda görülen B-O bağına ait 1131 cm^{-1} deki ve polianyonlardan kaynaklanan 1090 ve 1070 cm^{-1} civarındaki pikler, PT spektrumunda görülen C-H düzlem içi deformasyonlarına ait pikler ile çakıştığından PT/boraks kompozit spektrumundaki bu pikler birbirine karışmış zayıf pikler olarak görülmektedir. Ayrıca PT'ye ait 781 ve 694 cm^{-1} deki pikler PT/boraks kompozit spektrumunda küçük kaymalara uğramıştır. PT/boraks kompozit spektrumunda bu piklerde görülen kaymalar boraks ile PT nin birbirleriyle etkileştiğini ve kompozit yapı oluştuğunu göstermektedir.

4.2. Termal Analiz Sonuçları

Boraks, PT ve PT/boraks kompozitin ısıl bozunmaları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelendi ve boraks PT ve PT/Boraks kompoziti için elde edilen termogramlar Şekil 4.2’de verildi. Çizelge 4.1’de ise ısıl bozunma değerleri karşılaştırma amacıyla bir arada verilmiştir.

Boraksın termal bozunmasına baktığımızda iki basamakta kütle kaybı gerçekleştiği görülmektedir. 100°C’ya kadar önemli bir kütle kaybı olmamıştır. İlk kütle kaybı 120°C’de oluşmakta ve 150°C’ye kadar %18’lik ani bir kütle kaybı olmaktadır. Bu noktadan sonra ikinci kütle kaybı başlamakta ve 490°C’ye kadar kütlede kademeli olarak bir azalma görülmektedir. Bu noktada toplam kütle kaybı %32 olmakta ve daha yüksek sıcaklıklarda kütlede herhangi bir değişim olmamaktadır.

Waclawska tarafından yapılan bir çalışmada boraksın termal bozunması incelenmiştir. Bu çalışmada boraksın termal bozunmasını tam olarak aydınlatmak için termal, XRD, FTIR ve SEM yöntemleri kullanılmıştır. Boraksın DTA termogramında 70°C’de bir endoterm gözlemlenirken, TGA eğrisinde bu sıcaklıkta bir kütle kaybı gözlemlenmemiştir. Sıcaklık 102°C’ye çıkarıldığında DTG, DTA ve TGA termogramlarından elde edilen verilere göre kütlede %17’lik (3,5 mol H₂O) bir azalma gözlemlenmiştir. Sıcaklık 133°C’ye çıkarıldığında kütlede ani bir kayıp oluşarak 1,5 mol H₂O uzaklaşması gerçekleşmiştir. Sıcaklık 200 °C’ ye geldiğinde 3 mol H₂O ve 500°C’ye geldiğinde ise geriye kalan 2 mol H₂O nun yapıdan ayrıldığını bulmuşlardır. Daha yüksek sıcaklıklarda herhangi bir kütle kaybı gözlenmezken 575°C’de susuz boraksın kristallenmesinden kaynaklanan bir ekzoterm ve 723°C’de ise boraksın erimesinden kaynaklanan bir endoterm görülmüştür [74].

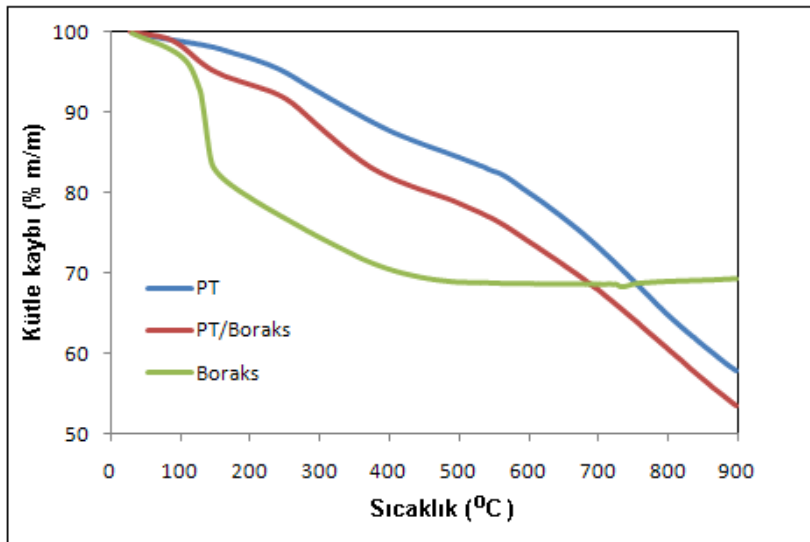
Borakstan elde ettiğimiz termogram ile bu çalışmada elde edilen sonuçlar benzerlik göstermektedir.

PT’e ait TGA eğrisine bakıldığında devamlı bir kütle kaybı görülse de, belli sıcaklıklarda farklı hızlarda iki aşamalı kütle kaybı görülmektedir. Birinci basamak 248°C’de başlayarak ortalama her 25°C’lik sıcaklık artışında %1’lik kütle kaybı görülmekte ve bu 448°C’ye kadar devam etmektedir. İkinci basamakta ise 566°C’de

başlayarak ortalama her 15°C'lik sıcaklık artışında %1'lik kütle kaybı hızı ile 900°C'ye kadar sürekli bir kütle kaybı olmakta ve 900°C'de toplam kütle kaybı %43 olarak görülmektedir.

Zhu tarafından yapılan bir çalışmada FeCl₃ ile sentezlenmiş PT'nin TGA eğrisinde farklı molekül kütlelerindeki PT zincirlerinin olmasından kaynaklandığı düşünülen iki aşamalı kütle kaybı olduğu görülmüştür. Birinci bozunma basamağının 240°C ve ikinci bozunma basamağının ise 560°C'de başladığı belirtilmiştir [75]. Ballav tarafından yapılan bir çalışmada ise PT'nin 175°C'de bozunmaya başlayarak 500°C'de tamamen bozunduğu belirtilmiştir [76].

Kompozite ait TGA eğrisinde üç aşamalı bir kütle kaybı görülmektedir. 100°C'nin altındaki kütle kaybı polimer yapısında adsorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Birinci aşamada 125–155°C aralığındaki %2'lik kütle kaybı ile boraksın yapısındaki H₂O uzaklaşmakta, ikinci aşamada 252-372°C aralığındaki %9'luk kütle kaybı ve 532-900°C aralığındaki %36'luk kütle kaybı ise farklı mol kütlelerindeki PT zincirlerinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. 900°C'ye gelindiğinde kalan madde oranı %53'dür.



Şekil 4.2. PT, PT/Boraks ve Boraks'a ait TGA eğrileri

Şekil 4.2 de açıkça görüldüğü gibi başlangıç bozunma sıcaklıklarına bakıldığında PT termal olarak borakstan daha kararlıdır. Kompozitin ikisinin ortasında termal kararlılık göstermiştir. Bu durum termal kararlılığı düşük olan boraksın PT ile kompoziti hazırlanmasıyla daha iyi bir termal kararlılık kazandığını ve bu ikilinin amaca uygun olarak kompozit oluşturduğunu göstermektedir.

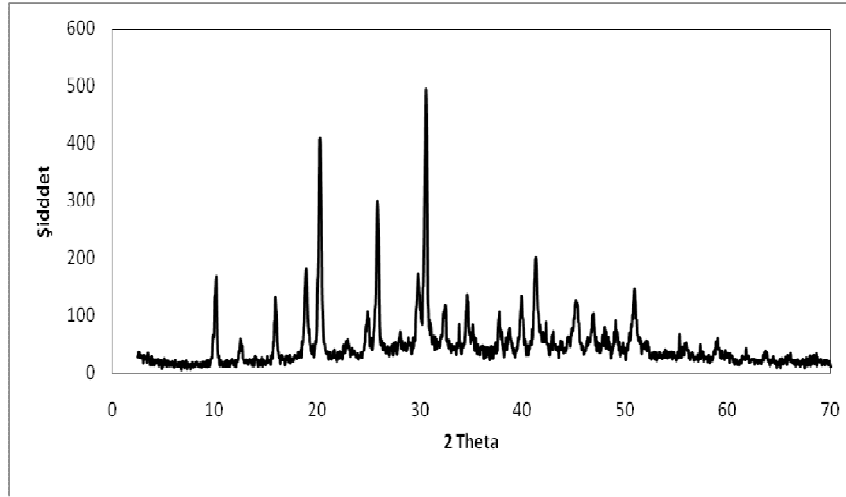
Çizelge 4.1. Boraks, PT ve PT/boraks kompozitinin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune	Bozunma sıcaklıkları (°C)			Kalan madde miktarı (%m/m)
	*T _b	*T _m	*T _s	
Boraks	110	133	150	69
	150	317	490	
PT	248	353	448	57
	566	-	-	
PT/Boraks	120	142	155	53
	252	317	372	
	532	-	-	

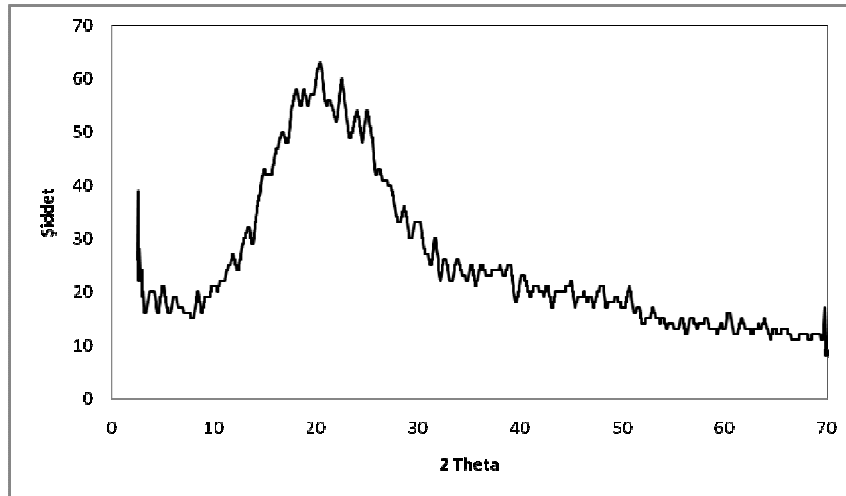
*T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı, *T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı, *T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

4.3. XRD Analizi Sonuçları

Boraks'ın $2\theta = 2-70^\circ$ aralığında XRD deseni Şekil 4.3'de verildi. Boraks'ın XRD deseni incelendiğinde $2\theta = 10-20, 5-30, 5-41, 2-51^\circ$ de boraksa ait keskin kristal pikleri görülmektedir. Park ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada elektrokimyasal yöntemle çeşitli elektrotlar kullanarak sodyum metaborattan boraks elde etmeye çalışmışlar, Pd ve bor katkılı elmas elektrotlar üzerinde biriken borakstan elde edilen XRD deseni ile bizim elde ettiğimiz desen büyük ölçüde benzemektedir. Bu çalışmada $22,82^\circ$ ve $57,03^\circ$ de görülen piklerin sırasıyla boraksın (0 1 5) ve (6 0 0) kristal düzlemlerine ait olduğu belirtilmiştir [72].

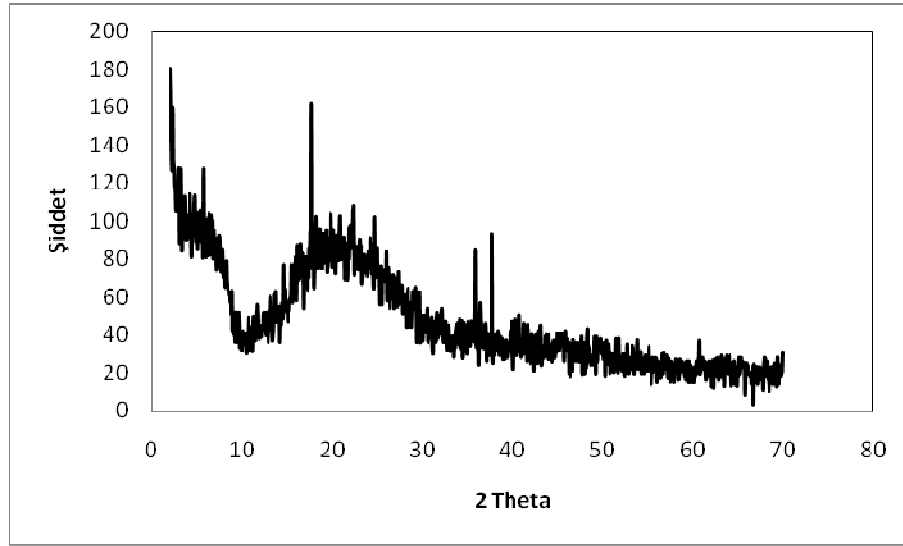


Şekil 4.3. Boraks'ın XRD deseni ($\lambda = 0,15406$ nm, $T = 25$ °C)



Şekil 4.4. PT'in XRD deseni ($\lambda = 0,15406$ nm, $T = 25$ °C)

PT ye ait XRD deseninde yaklaşık $2\theta = 15-30^\circ$ de geniş amorf piki görülmektedir. PT'ye ait bu yayvan pik moleküller arası $\pi-\pi$ istiflenmesinden kaynaklanmaktadır [77]. Zhu ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada PT ye ait bu geniş pik $20-30^\circ$ aralığında ve yapılan başka çalışmalarda da PT'ye ait amorf pik $20-24^\circ$ aralıklarında görülmüştür [8, 75, 76].



Şekil 4.5. PT/Boraks kompozitin XRD deseni ($\lambda = 0,15406$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$)

Kompozitin XRD desenine bakıldığında PT'ye ait yayvan amorf pikinin boraksın bir çok kristal piklerini örttüğü ancak, $2\theta = 19$ ve 37° boraksa ait pikler görülmektedir. Bu sonuç kompozit yapısında boraksın varlığını göstermektedir.

4.4. Element Analizi Sonuçları

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünden temin edilen boraksın kimyasal içeriği Çizelge 4.2'de ve PT/boraks kompozitin element analizi sonuçları ise Çizelge 4.3 de verildi.

Çizelge 4.2. Boraksın kimyasal bileşimi

B ₂ O ₃	%47,80
Na ₂ O	%21.28
SO ₄ ²⁻	70 ppm
Cl ⁻	50 ppm
Fe ³⁺	10 ppm

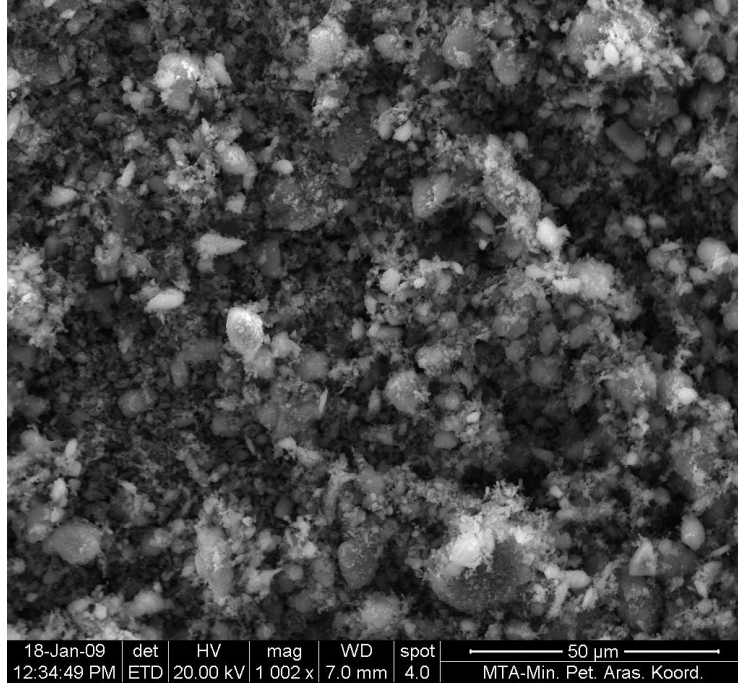
Çizelge 4. 3. PT/boraks'ın element analizi sonuçları

Element	%C	%H	%S	%B	%Fe
Bulunan	52,75	2,90	33,48	1,59	%0,44
Hesaplanan	52,68	2,19	35,12	1,48	-

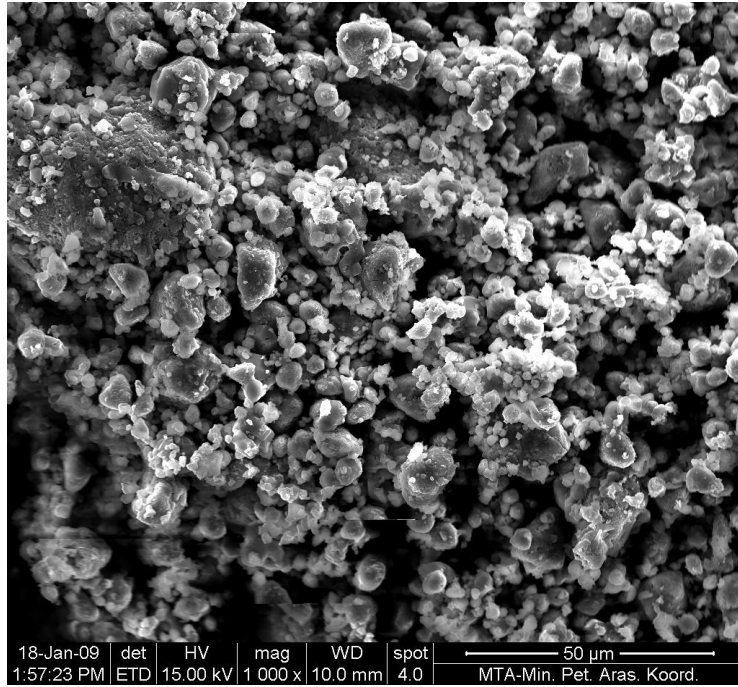
PT/boraks kompozitin element analizi deneylerinden elde edilen sonuçlar teorik olarak beklenenler ile uyum içerisinde olup, %10 boraks içerecek şekilde hedeflenen kompozitin %10,75 boraks içerir şekilde başarıyla sentezlendiğini gösterdi. Kompozitte gözlenen %0,44 lük Fe, PT yapısından uzaklaştırılamayan FeCl₄⁻ dopant anyonundan kaynaklanmaktadır.

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

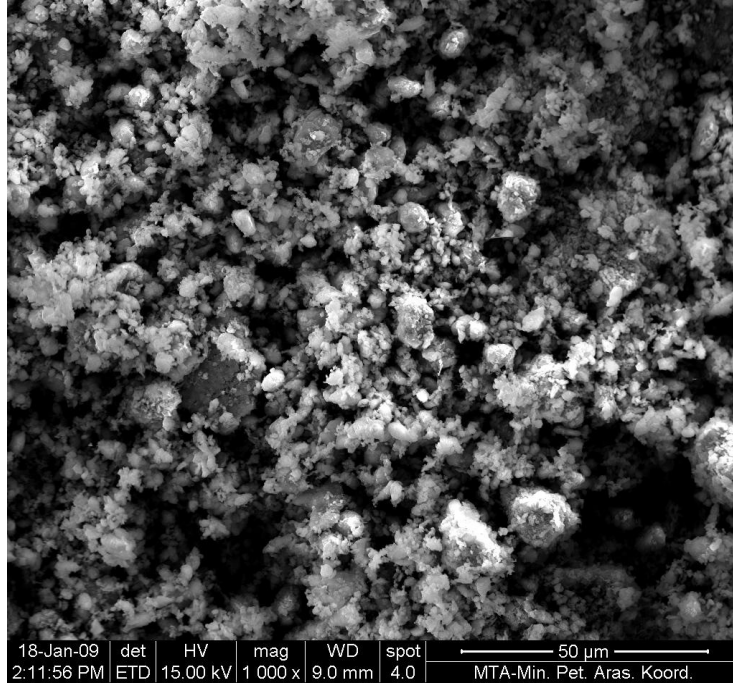
SEM görüntüleri (Resim 4.1) incelendiğinde PT'in yüzey morfolojisinin, farklı boyutlarda tanecikli, gözenekli, süngerimsi ve yer yer topaklanmış olduğu görülmektedir. Boraks'ın SEM görüntüsü incelendiğinde farklı büyüklüklerdeki küresel taneciklerden oluştuğu görülmektedir (Resim 4.2). PT/boraks kompozitin SEM görüntüsü incelendiğinde (Resim 4.3) ise PT'ye göre daha tanecikli ve gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Bu durum PT ve boraksın birbiri içinde uyumlu bir şekilde dağıldıklarını ve kompozit yapı oluştuğunu göstermektedir.



Resim 4.1. PT'in SEM görüntüsü (1000X)



Resim 4.2. Boraks'ın SEM görüntüsü (1000X)



Resim 4.3. PT/Boraks'ın SEM görüntüsü (1000X)

4.6. Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

PT, Boraks ve PT/boraks kompozitin %verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir:

Çizelge 4.4. PT, Boraks ve PT/Boraks'ın %verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri.

Madde	Verim (%, m/m)	İletkenlik (σ , Scm^{-1})	Manyetik Duyarlılık	Yoğunluk (d , gcm^{-3})
Boraks	–	$1,3 \times 10^{-4}$	$-3,49 \times 10^{-8}$	1,51
PT	40	$7,2 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-5}$	1,18
PT/Boraks (%10,75)	43	$4,9 \times 10^{-4}$	$9,36 \times 10^{-6}$	1,21

Kimyasal yöntemle susuz ortamda $n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}}$ oranı 1:1 alınarak sentezlenen PT'in oda sıcaklığında $\sigma = 7,2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu bulundu.

Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi PT kütlece %40 verimle elde edildi ve yoğunluğu, $d = 1,18 \text{ gcm}^{-3}$ olarak hesaplandı. Bazı çalışmalarda kimyasal yöntem kullanılarak FeCl_3 , AsF_5 , SO_3CF_3^- , BF_4^- ve PF_6^- gibi yükseltgenler kullanılarak ya da hiç kullanılmadan, değişen monomer:tuz oranlarında sulu veya susuz ortamlarda çeşitli organik çözücüler ve çözücü karışımları içerisinde ya da çözücüsüz, 20°C – 50°C aralığındaki sıcaklıklarda $t = 1$ – 24 saat aralığındaki sürelerde polimerleşme ile %32–96 aralığında verimlerle PT elde edilmiştir [9, 29, 68, 78]. Yapılan çalışmalarda elde edilen PT’lerin iletkenlikleri $\sigma = 10$ – 10^{-7} Scm^{-1} aralığında bulunmuştur. Buna bağlı olarak kimyasal polimerleşmenin ve elde edilen PT’in iletkenliğinin çözücü, çözücü karışımının oranı, yükseltgen miktarı ve yapısı, tepkime süresi ve tepkime sıcaklığından etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır [29].

PT/Boraks’ın iletkenliği ise beklenildiği gibi PT’nin iletkenliğinden düşük, boraksın iletkenliğinden ise yüksektir. Kompozit iletkenliğinin daha düşük olması daha az iletkenliğe sahip olan boraks taneciklerinin yapıya girmesiyle iletken zincirlerin üç boyutlu organizasyonlarının bozulmasından kaynaklanabilir. Ayrıca boraks taneciklerinin polimer matrisine girmesi uzun zincirli PT yapılarının oluşmasını engelleyebileceğinden iletkenliğin azalmasına yol açtığı düşünülmektedir.

İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması hakkında bilgi edinmek için Gouy terazisi ile yapılan manyetik duyarlılık ölçümlerinde, PT’in manyetik duyarlılık değerinin $+1,72 \times 10^{-5}$ olduğu bulundu. Malzemenin negatif manyetik duyarlılık değeri diamanyetizma, pozitif manyetik duyarlılık değeri ise paramagnetizma gösterdiğini belirtir [79]. Buradan PT’in polaron yapıda olduğu ve polaron yapıdaki PT’de paramanyetizma olduğu yani iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğü sonucuna varıldı [16].

PT/Boraks kompozitinin manyetik duyarlılık değeri $+9,36 \times 10^{-6}$ olarak bulundu. PT’e benzer şekilde manyetik süseptibilite değerleri pozitif olduğundan kompozit de paramanyetik özellikte olup, iletkenlik mekanizması polaronlar üzerinden yürümektedir.

4.7. Dielektrik Sabiti Ölçümü Sonuçları

Bir materyale dışarıdan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse dielektrik materyal olarak adlandırılır. Dielektrik sabiti (ϵ) ise materyalin iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan miktardır. Bir elektrik alanın etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olur. Dielektrik sabiti bir malzemede polarizasyon olayının derecesini gösterir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve E ile yönlenen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır [80]. ER çalışmalarında süspansiyon ortamında asılı duran taneciklere E uygulanıp, tanecikler polarize olmaya zorlandığı için ER akışkanların davranışı dağılan fazın ϵ değeri ile yakından ilişkilidir [81]. Literatürde ER taneciklerin $\epsilon = 2-10^4$ arasında olmaları gerektiği belirtilmektedir [63].

Çizelge 4.5. PT, PT/Boraks ve boraks numunelerin ϵ sonuçları ($f = 1$ MHz).

Numune	PT	PT/Boraks	Boraks
Dielektrik sabiti	2,25	2,45	3,34

Numunelerin dielektrik sabiti değerleri teorik beklentilere uygun olarak çıkmıştır. Numunelerin iletkenliklerinin artmasıyla ϵ değerlerinde azalma olduğu görülmektedir.

4.8. Tanecik Boyutu Ölçümü Sonuçları

Elektroreolojik çalışmalarda tanecik büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. Elektroreolojik etkinin tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı, bu etkileşimler sonucunda taneciklerin elektrotlar arasında polarize olarak zincir yapısı oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle taneciklerin yer çekimine karşı dayanıklı olabilmesi ve kararlı bir süspansiyon oluşturması için boyutunun $100 \mu\text{m}$ 'nin altında olması gerekmektedir. Kojima ve ark. [82] tarafından yapılan çalışmalarda $15 \mu\text{m}-50 \mu\text{m}$ büyüklüğündeki taneciklerin yüksek ER aktivite gösterdiğini bulmuşlardır.

Daha önce öğütme işlemi yapılarak tanecik boyutu belirli bir seviyeye düşürülen boraks, PT ve PT/boraks numunelerin tanecik büyüklükleri, dinamik ışık saçılımı

spektrometresi ile ölçülerek, toplanan veriler Malvern bilgisayar yazılımı ile Fraunhofer saçılma teorisine göre değerlendirildi [83]. Elde edilen tanecik boyutu verileri Çizelge 4.6’da verildi. Çalışılan numunelerin ER ölçümleri bu tanecikler ile hazırlanan süspansiyonlarda gerçekleştirildi.

Çizelge 4.6. Numunelerin tanecik büyüklükleri

Tanecik büyüklükleri Madde	$d_{(0,1)}$ (μm)	$d_{(0,5)}$ (μm)	$d_{(0,9)}$ (μm)
PT	0,69	3,04	11,47
PT/boraks	0,63	2,09	13,45
Boraks	1,55	6,35	28,07

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi elde edilen kompozitin ortalama tanecik büyüklüğü ($d_{(0,5)}$) hem PT hem borakstan daha küçük olup, ER çalışmaları için uygun olan aralıktadır. Diğer taraftan in-situ polimerleşme tekniği ile hazırlanan kompozit malzemenin ortalama tanecik boyutunun ($d_{(0,5)} = 2,09 \mu\text{m}$) çıkış maddelerinden daha küçük olması PT ve boraksın uyumlu yeni bir malzeme oluşturduğunu gösterir. SEM mikrografları da bunu desteklemektedir.

4.9. Süspansiyonların Kolloidal Kararlılıkları

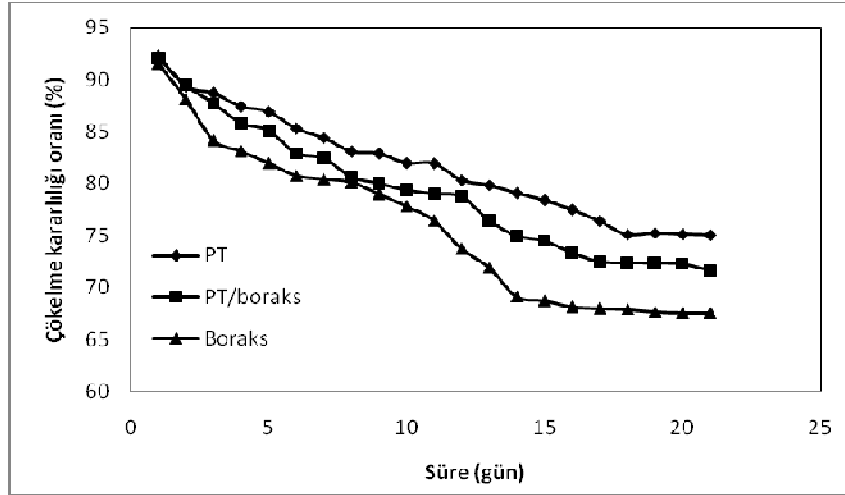
Elektroreolojik akışkanlarda aranan en önemli özelliklerden birisi, çökme kararlılığıdır. ER akışkanların uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökme göstermemeleri ve tortu bırakmamaları istenir. Bir süspansiyonda asılı duran taneciklerin çökme özelliği onun ticari olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceği hakkında bakılan ana kıstaslardan birisidir [84]. ER aktivitenin bir süspansiyondaki tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Süspansiyona bir E uygulandığında, bu etkileşimler sonucu tanecikler zincir yapısı oluşturur. Süspansiyon yapısının çökmeye karşı kolloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilir.

Kolloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisini araştırmak amacıyla SO içerisinde $\phi = \%5$ hacim kesrinde hazırlanan boraks/SO, PT/SO ve PT/boraks/SO kompozit süspansiyonları, 25°C'daki sabit su banyosunda bekletildi ve 21 gün sonunda en kararlı süspansiyon sistemi belirlendi. PT/boraks/SO süspansiyon sisteminde dağılan fazdan $\phi = \%5$ - $\%25$ 'lik hacim kesirlerinde hazırlanan süspansiyonlarda ise çökeltme kararlılığına hacim kesrinin etkisi incelendi. İlk çökelmenin görüldüğü an süspansiyonun kolloidal kararsızlık göstermeye başladığı an olarak tespit edildi. Çökeltme kararlılığı oranları (ÇKO) Bölüm 3.2.16'da anlatıldığı gibi çökelmeye başlayan fazın, toplam faza oranından hesaplandı. Çizelge 4.7'de süspansiyonu hazırlanan her bir numunenin yoğunluğu, tanecik boyutu ve $\phi = \%25$ 'lik süspansiyonlar için 21 günün sonunda hesaplanan ÇKO değerleri verildi. Kolloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi Şekil 4.6'de, hacim kesrinin etkisi ise Şekil 4.7'de verildi.

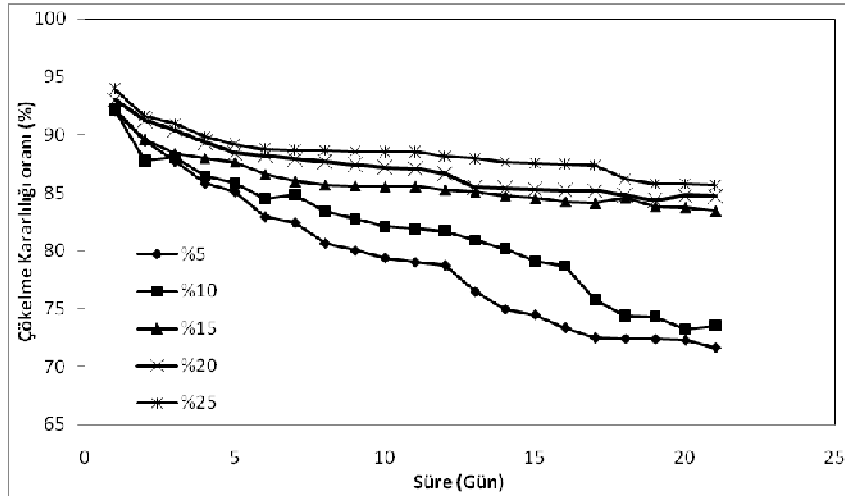
Çizelge 4.7. Numunelerin yoğunluk, tanecik boyutu ve ÇKO değerleri.

Numune	Yoğunluk (gcm ⁻³)	Ortalama tanecik boyutu (d _(0,5) , µm)	ÇKO (%)
Boraks	1,51	6,35	67
PT	1,18	3,04	75
PT/boraks	1,21	2,09	71

Kolloidal kararlılık üzerinde etkin olan faktörlerden bir tanesi dağılan faz ile dağıtıcı faz arasındaki yoğunluk farkı, diğeri ise dağılan fazın tanecik boyutudur. Bu açıdan numuneler değerlendirildiğinde, beklenildiği gibi azalan yoğunluk ve tanecik büyüklüğü ile deneysel hata sınırları içerisinde ÇKO ların arttığı ve dispersiyonların daha fazla kararlılık gösterebildiği gözlemlendi (Çizelge 4.7 ve Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Kolloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi ($\phi = \%5$, $T=25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.7. Kolloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi.

Numune: PT/boraks/SO, $T = 25^\circ\text{C}$

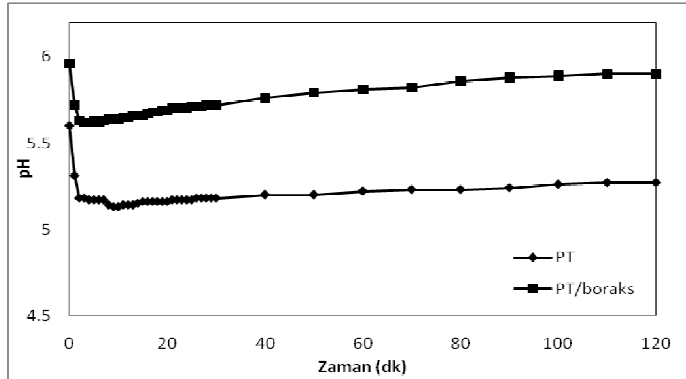
Şekil 4.7’de PT/boraks/SO süspansiyon sistemi için kolloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi görülmektedir. Hacim kesri arttıkça koloidal kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Genellikle hacim kesri arttıkça süspansiyon içerisindeki tanecik sayısı da artacağından yer çekimi etkisiyle çökme hızı ve çökelen tanecik sayısının artması beklenirken, tam tersi bir durum gözlenmiştir. Düşük derişimlerde yer çekimi kuvveti baskın olurken, yüksek derişimlerde Lennard-Johns potansiyel enerji diyagramından beklenildiği şekilde, tanecikler arası itme kuvvetlerinin baskın

olması, sonucun bu şekilde çıkmasına neden olmuş olabilir. Bu nedenle $\phi = \%25$ hacim kesrine sahip numunenin çökelme kararlılığı oranın 21 gün süre sonunda $\%85$ ' in üzerinde kaldığı gözlemlenmiştir.

4.10. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Numunelerin pH profili

PT ve PT/boraks numunelerinden hazırlanan koloidal dispersiyonların sulu ortamdaki ($c = 0,1 \text{ g/L}$) koloidal davranışları zamana bağlı olarak Şekil 4.8'de verildi.



Şekil 4.8. pH üzerine zamanın etkisi

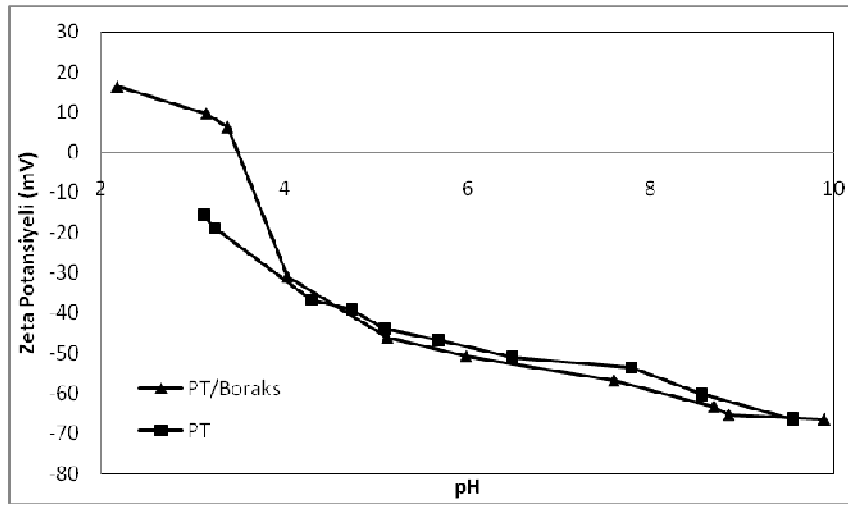
Numune: PT ve PT/boraks, çözücü: su, $c = 0,1 \text{ g/L}$

Şekil 4.8'de numunelerin zamanla pH'larındaki değişimler incelendiğinde PT için başlangıç pH'sı 7,60 olarak ölçüldü ve 30 dakika sonunda $\text{pH} = 5,18$, 120 dakika sonunda ise $\text{pH} = 5,27$ ye düştüğü daha fazla da bir değişimin olmadığı gözlemlendi. PT/boraks kompoziti için pH profili incelendiğinde ise başlangıç pH'sı 5,96 olarak ölçüldü ve 30 dakika sonunda $\text{pH} = 5,18$, 120 dakika sonunda ise $\text{pH} = 5,90$ olduğu tespit edildi. Numunelerin zamanla pH değerindeki bu düşüş yapıdaki dopant katyonun (Fe^{3+}) çözeltiye geçerek OH^- iyonları ile $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşturması ve ortamdaki OH^- iyonlarının azalmasıyla izah edilebilir. Yapılan deneyler her iki numunenin 120 dakika sonunda iyonik dengeye ulaştığı ve kararlı kaldığını gösterdi. PT ve PT/boraks numunelerinin pH değerlerini karşılaştırdığımızda kompozitin pH

değerinin yapıda boraks bulunmasından dolayı daha yüksek olduğu görülmektedir. Boraks, tetra borik asitin eşlenik bazı olduğundan bazik özelliktedir.

Zeta Potansiyeli Üzerine pH Etkisi

PT ve PT/boraks kompozitten hazırlanan kolloidal dispersiyonların ζ değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.9’de, bu grafikten elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.8’de verildi.



Şekil 4.9. Zeta potansiyeline pH etkisi
T = 25°C, çözücü: su, $c_{\text{numune}} = 0,1 \text{ g/L}$.

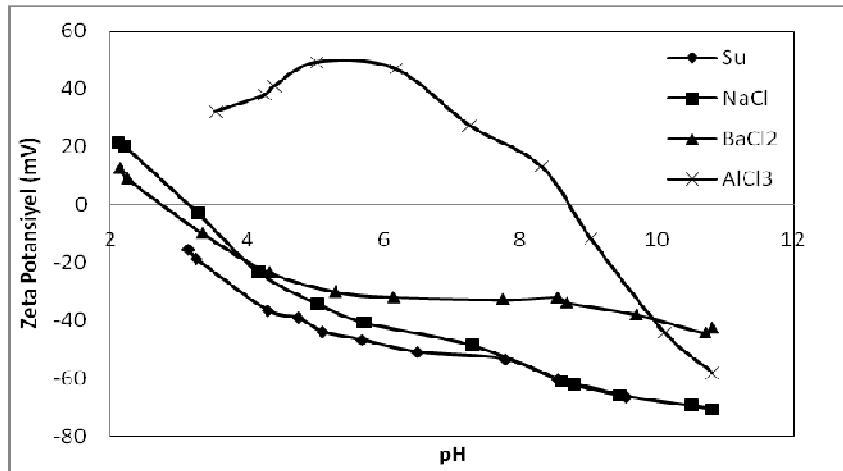
Şekil 4.9 incelendiğinde PT’de negatif bölgede bir ζ değişimi gözlenirken, PT/boraks kompozitte daha geniş aralıklı bir ζ değişimi ve pH= 3,75’de izoelektronik nokta (İE) gözlemlendi. PT’nin yapısında bulunan karşıt dopant anyonları (Cl^-) sulu çözeltide PT’nin etrafını sarmakta ve bir negatif ζ oluşturmaktadır ($\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,1$ de, $\zeta_{\text{başlangıç}} = -44 \text{ mV}$). Ortama $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ dan gelen H_3O^+ ilave edildikçe Cl^- iyonlarının etrafı pozitif yüklerle sarılmakta, ζ pozitif kaymaktadır. Daha fazla H_3O^+ ilavesinin PT’nin ζ ’inde bir değişime yol açmadığı gözlemlendi. PT/boraks kompozitin ζ değerinin, PT’ye göre başlangıçta daha pozitif olduğu belirlendi ($\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,79$ ’da $\zeta_{\text{başlangıç}} = -38,6 \text{ mV}$). Bu durum PT/boraksın yapısında bulunan Na^+ iyonlarına atfedilebilir: PT/boraks/ H_2O dispersiyonunda pH değeri azaldıkça $[\text{H}_3\text{O}^+]$ artmakta, $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ iyonlarının da katkısıyla kompozit taneciklerin etrafı pozitif yüklerle

sarılmakta ve ζ değeri İE'yi aşarak pozitif bölgeye geçmektedir. Kompozitte ζ , pH = 3,7 değerinde izoelektronik noktadan geçerek pH = 2,19 da $\zeta = +16,3$ mV değerine ulaşılmaktadır. Yeni çözeltiler ile başlangıç pH değerlerinden başlayıp (Çizelge 4.8) yüksek pH lara çıkıldıkça çözelti ortamına giren OH⁻ iyonları ortamda aynı yüklü iyonların sayısını arttırmakta ve ζ değerini daha negatif değerlere kaydırmaktadır. Bazik bölgede hem PT hem de PT/boraks kompozitin ζ değerlerinin pH ile değişimi yaklaşık aynı davranışı göstererek negatif yönde artmakta ve pH= 9,55 de $\zeta = -66,4$ mV değerine ulaşmaktadır. Buradan, numunelerin kolloidal kararlılık için olması gereken aralıkta ($+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$) ζ değerlerine sahip olduğu ve bazik ortamlarda daha kararlı kolloidal dispersiyonlar oluşturduğu sonucuna varıldı.

Çizelge 4.8. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi verileri

Numune	pH _{başlangıç}	ζ _{başlangıç}	pH _{min}	pH _{min} da ζ	pH _{max}	pH _{max} da ζ	pH _{IEP}
PT	5,1	-44,0 mV	3,3	-15,6 mV	9,54	-66,4 mV	-
PT/boraks	5,7	-38,6 mV	2,19	+16,3 mV	9,89	-66,5 mV	3,7

Zeta Potansiyeli Üzerine Çeşitli Tuzların Etkisi

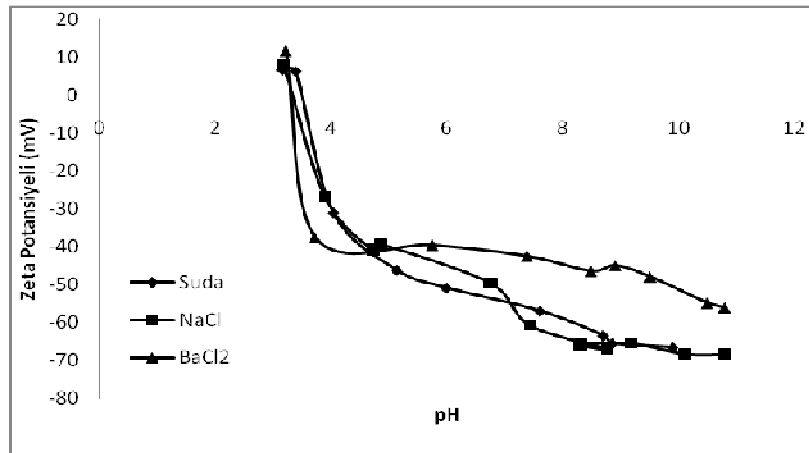


Şekil 4.10. Katyonik tuzların ζ üzerine etkisi

Numune PT, $c_{PT} = 0,1$ g/L, $c_{tuz} = 1 \times 10^{-4}$ M, $T = 25^\circ\text{C}$.

PT'nin ζ üzerine çeşitli tuzların etkisi araştırıldığında (Şekil 4.10), $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,03$ ten itibaren ortama ilave edilen katyon iyonlarının değeri arttıkça ζ değeri azalarak pozitif bölgeye doğru kaymaktadır. Çift (BaCl_2) ve üç değerlikli (AlCl_3) katyonik tuzlar tek değerlikli (NaCl) katyona göre iyonik şiddeti daha fazla artıracaklarından elektriksel çift tabakayı bastırarak ζ değerini pozitif değerlere doğru kaydırıldılar. Asidik bölgede $\text{pH} = 3,5$ civarında ortamda katyon yokken, Na^+ , Ba^{2+} ve Al^{3+} iyonları varlığında ζ değerleri sırasıyla $\zeta_{\text{iyonsuz}} = -21$ mV, $\zeta_{\text{Na}^+} = -19$ mV, $\zeta_{\text{Ba}^{2+}} = -9$ mV ve $\zeta_{\text{Al}^{3+}} = +32$ mV olarak ölçülmüştür. Yine $\text{pH} = 5,03$ ten başlayarak yapılan pH taramasında ise, $\text{pH} = 10,8$ civarında ζ değerleri sırasıyla: $\zeta_{\text{iyonsuz}} = -70,6$ mV, $\zeta_{\text{Na}^+} = -70,6$ mV, $\zeta_{\text{Ba}^{2+}} = -42,6$ mV ve $\zeta_{\text{Al}^{3+}} = -58,2$ mV olarak ölçülmüştür. İyon yükü arttıkça İEP'nin gözlemlendiği pH değeri de artmakta ve Al^{3+} varlığında İEP, $\text{pH} = 8,7$ değerinde görülmektedir.

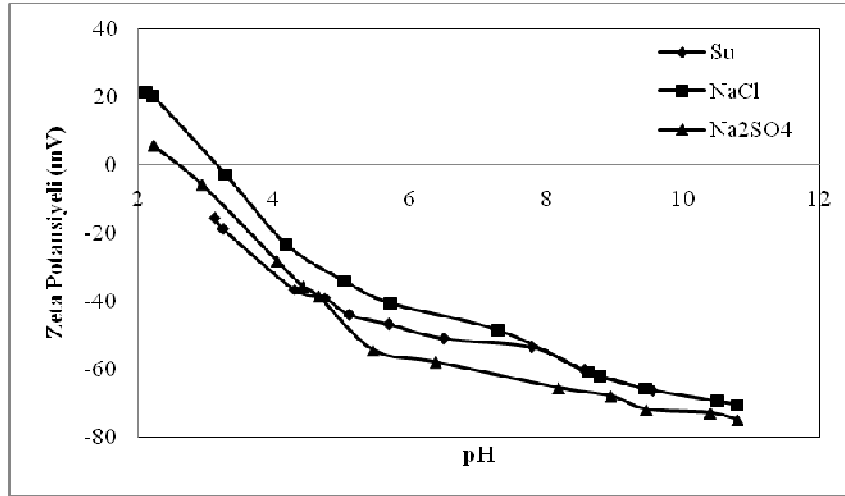
Tek değerlikli katyonlar sudaki ζ değerinden daha yüksek ζ değeri (daha fazla negatif) verirler. Çünkü bu iyonlar sistemdeki H_3O^+ iyonu ile yer değiştirirler. Bu da elektriksel difüz çift tabaka kalınlığının genişlemesine yol açar. Sonuç olarak daha yüksek ζ değeri elde edilir. Çift değerlikli katyonlar ise tek değerlikli iyonlara göre elektriksel çift tabakayı daha çok sıkıştıracağından Gouy Chapman modeline göre [85]. ζ değerinde daha fazla düşüşe neden olur ve daha düşük zeta potansiyeli gösterir.



Şekil 4.11. Katyonik tuzların ζ üzerine etkisi

Numune: PT/boraks, $c_{\text{PT/boraks}} = 0,1$ g/L, $c_{\text{tuz}} = 1 \times 10^{-4}$ M, $T = 25^\circ\text{C}$

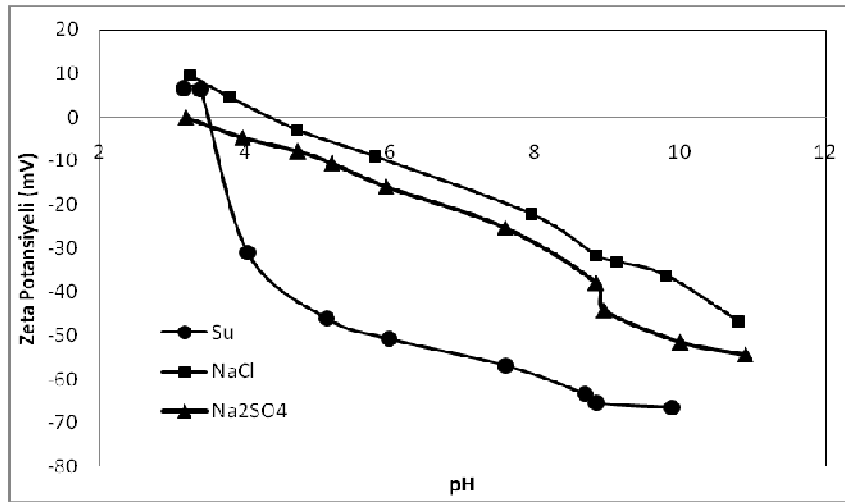
PT/boraks kompozitin ζ üzerine çeşitli katyonik tuzların etkisi araştırıldığında (Şekil 4.11), $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,75$ ten itibaren ortama H_3O^+ ilavesiyle numunenin her üç ortamdaki ζ benzer şekilde değişim göstermekte ve pozitifte doğru kaymaktadır. $\text{pH} = 4$ civarında ortamda katyon yokken, Na^+ ve Ba^{2+} iyonları varlığında ζ değerleri sırasıyla $\zeta_{\text{iyonsuz}} = -31 \text{ mV}$, $\zeta_{\text{Na}^+} = -26 \text{ mV}$, $\zeta_{\text{Ba}^{2+}} = -37 \text{ mV}$ olarak ölçülmüştür. $\text{pH} = 4$ 'den hemen sonra ζ değerlerinde ani bir azalma olarak $\text{pH} = 3,7$ 'de İEP görülmektedir. Ulaşılabilen en düşük $\text{pH} = 3,2$ 'de ise ζ değerleri sırasıyla $\zeta_{\text{iyonsuz}} = +6 \text{ mV}$, $\zeta_{\text{Na}^+} = +8 \text{ mV}$, $\zeta_{\text{Ba}^{2+}} = +11 \text{ mV}$ olarak ölçülmüştür. Yine $\text{pH} = 5,7$ 'den başlayarak bazik bölgede ζ taraması yapıldığında ise; her üç ortamda da ζ değerlerinin beklenildiği şekilde negatife kaydığı, bu kaymanın Ba^{2+} iyonlarında daha az olduğu (iyonik şiddeti daha fazla artırarak elektriksel çift tabakayı bastırıldığından) belirlendi. Ulaşılabilen en yüksek $\text{pH} = 9$ 'da $\zeta_{\text{iyonsuz}} = -68,5 \text{ mV}$, $\zeta_{\text{Na}^+} = -66,2 \text{ mV}$ ve $\zeta_{\text{Ba}^{2+}} = -54,8 \text{ mV}$ olarak ölçüldü. Sonuçta katyonik tuzlar varlığındaki ζ değerlerinde asidik bölgede İEP'den geçerken, bazik bölgede endüstriyel uygulamalar için istenilen $\zeta < -30 \text{ mV}$ değerlerine ulaşılabilirdiği tespit edildi.



Şekil 4.12. Anyonik tuzların ζ üzerine etkisi.

Numune: PT, $c_{\text{PT}} = 0,1 \text{ g/L}$, $c_{\text{tuz}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Asidik bölgede PT'nin ζ üzerine çeşitli anyonik tuzların (NaCl ve Na_2SO_4) etkisi ortama HCl(aq) ilavesiyle araştırıldığında (Şekil 4.12), $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,2$ den itibaren ortama ilave edilen anyonik iyonların değeri azaldıkça ζ değerlerinin de artarak pozitif bölgeye doğru kaydığı gözlemlendi. Sulu ortamda yüzeyi negatif yüklü dopant anyonları $[\text{FeCl}_4]^-$ tarafından sarılmış PT taneciklerine tuzların yapısındaki Na^+ ve HCl(aq) den gelen H_3O^+ iyonların adsorplanması beklenen bir durum olup, ζ değerlerini pozitiflere kaydırmıştır. Ulaşılabilen en düşük $\text{pH}_{\text{su}} = 3,13$ te $\zeta = -15,6$ mV, $\text{pH}_{\text{NaCl}} = 2,12$ de $\zeta = +21,4$ mV ve $\text{pH}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2,23$ te $\zeta = +5,74$ mV değerlerine ulaşılmıştır. Sonuçlar asidik bölgede PT dispersiyonların koloidal kararlılığının olmadığı anlaşılmıştır. Bazik bölgede PT'nin ζ üzerine çeşitli anyonik tuzların etkisi $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,2$ den itibaren ortama NaOH(aq) ilavesiyle araştırıldığında (Şekil 4.12), ζ değerlerinin hızlı bir şekilde negatif bölgeye doğru kaydığı ve Na_2SO_4 'ın daha negatif ζ değerlerine yol açtığı görülmüştür. Bunun sebebi SO_4^{2-} iyonlarının tanecik yüzeylerini daha negatif yapmasıdır. Ulaşılabilen en yüksek pH değerlerinde $\text{pH}_{\text{su}} = 9,55$ te $\zeta = -66,4$ mV, $\text{pH}_{\text{NaCl}} = 10,8$ de $\zeta = -70,6$ mV ve $\text{pH}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 10,8$ de $\zeta = -75$ mV değerlerine ulaşılmıştır. Sonuçlar endüstriyel amaçlı kullanımlarda bazik ortamlarda dispersiyonların koloidal kararlılığının oldukça fazla olduğunu göstermiştir.



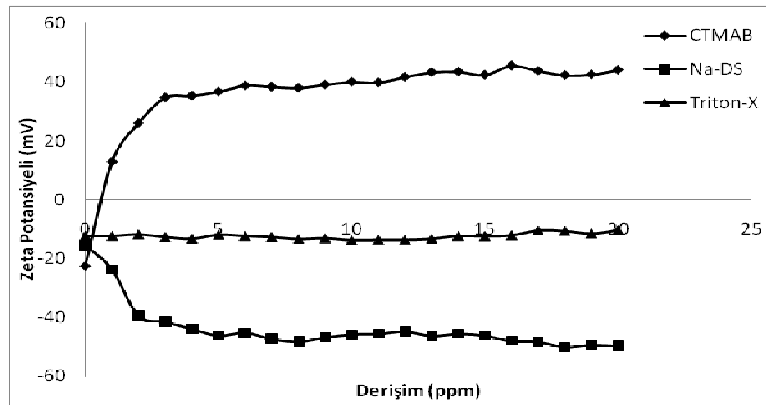
Şekil 4.13. Anyonik tuzların ζ üzerine etkisi.

Numune: PT/boraks, $c_{\text{PT/boraks}} = 0,1$ g/L, $c_{\text{tuz}} = 0.0001\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Asidik bölgede PT/boraks kompozitin ζ üzerine çeşitli anyonik tuzların (NaCl ve Na_2SO_4) etkisi araştırıldığında (Şekil 4.13), $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,7$ den itibaren ortama ilave edilen anyon iyonlarının değeri azaldıkça ζ değeri de artarak pozitif bölgeye doğru kaymaktadır. Sulu ortamda yüzeyi negatif yüklü dopant anyonları $[\text{FeCl}_4]^-$ tarafından sarılmış PT/boraks taneciklerine tuzların yapısındaki Na^+ ve $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ den gelen H_3O^+ iyonların adsorplanması beklenen bir durum olup, ζ değerlerini pozitiflere kaymıştır. Ulaşılabilen en düşük pH değerlerinde ise saf su içerisinde $\text{pH} = 3,16$ da $\zeta = +6,64$ mV, NaCl içerisinde $\text{pH} = 3,25$ te $\zeta = +9,62$ mV ve Na_2SO_4 içerisinde $\text{pH} = 3,19$ da $\zeta = -0,147$ mV zeta potansiyeli değerlerine ulaşılmıştır. Sonuçlar asidik bölgede PT dispersiyonların koloidal kararlılığının olmadığı anlaşılmıştır.

Bazık bölgede PT/boraks kompozitin ζ üzerine çeşitli anyonik tuzların etkisi $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,7$ den itibaren ortama NaOH(aq) ilavesiyle araştırıldığında (Şekil 4.13), ζ değerlerinin negatif bölgeye doğru kaydığı ve ulaşılabilen en yüksek pH değerlerinde saf su içerisinde $\text{pH} = 9,89$ da $\zeta = -66,5$ mV, NaCl içerisinde $\text{pH} = 10,8$ de $\zeta = -46,7$ mV ve Na_2SO_4 içerisinde $\text{pH} = 10,9$ da $\zeta = -54,5$ mV zeta potansiyeli değerlerine ulaşılmıştır. Sonuçlar PT'de olduğu gibi endüstriyel amaçlı kullanımlarda bazık ortamlarda dispersiyonların koloidal kararlılığının oldukça fazla olduğunu göstermiştir.

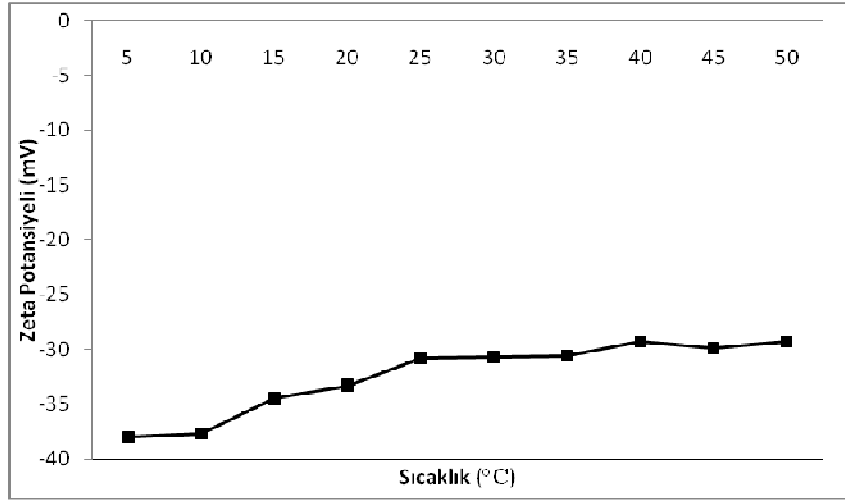
Zeta Potansiyeli Üzerine Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi



Şekil 4.14. Çeşitli yüzey aktif maddelerin ζ üzerine etkisi
Numune PT, $c_{\text{PT}} = 0,1$ g/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,1$.

koloidal kararlılığını endüstriyel kullanım amaçlarına uygun olan bölgelere taşıyabildiği belirlendi.

Zeta Potansiyeli Üzerine Sıcaklık Etkisi

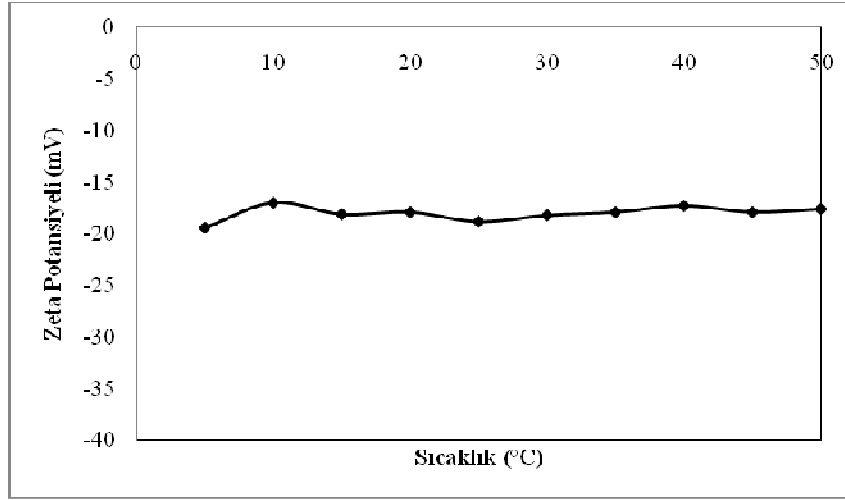


Şekil 4.16. Sıcaklığın ζ üzerine etkisi.

Numune: PT, $c_{\text{numune}} = 0,1 \text{ g/L}$, $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,1$.

Şekil 4.16 da görüldüğü gibi PT'nin ζ değerinde sıcaklık arttıkça pozitif yönde çok az bir değişim gözlemlendi. $T = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $\zeta = -38 \text{ mV}$ 'dan başlayarak kademeli olarak pozitif değerlere kayarak $T = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da $\zeta = -29,3 \text{ mV}$ değerine düşmüştür. Sıcaklığın dispersiyon viskozitesi, PT'nin dielektrik sabiti ve dispersiyon ortamındaki iyon adsorpsiyonu gibi farklı parametreler üzerine etkisi olduğu bilinmektedir. PT dispersiyonlarında da artan sıcaklığın iyon adsorpsiyonunu azalttığı ve ζ değerlerinde azalmaya yol açtığı düşünülebilir.

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça PT/boraks kompozit ζ değerinde pozitif yönde çok az bir değişim gözlemlendi. Sıcaklığın viskozite, dielektrik sabiti ve iyon adsorpsiyonu gibi farklı parametreler üzerine etkisi olduğundan ζ değerinde de değişime neden olmaktadır.



Şekil 4.17. Sıcaklığın ζ üzerine etkisi.

Numune: PT/boraks, $c_{\text{numune}} = 0,1 \text{ g/L}$, $\text{pH}_{\text{başlangıç}} = 5,7$.

Zeta potansiyelinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu Cooper'ın yapmış olduğu bir çalışmada aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir [87];

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

Bu eşitlikte: $\zeta_T = T$ sıcaklığındaki zeta potansiyeli

$\zeta_{298} = 298 \text{ K}$ deki zeta potansiyeli

ϵ_r = dielektrik sabiti

η = viskoziteyi göstermektedir

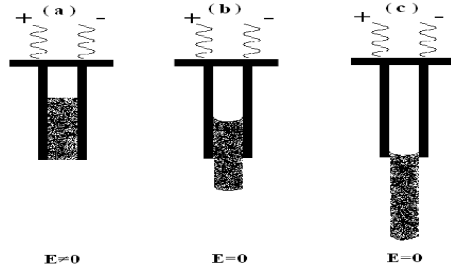
Bu eşitliğin belirttiği parametreler dikkate alındığında yüksek sıcaklıklarda iyonik mobilite artacağından viskozite azalması nedeniyle zeta potansiyeline yol açan difüz tabakanın oluşmadığı ve bu nedenle Pt/boraks kompozitin ζ değerlerinin artan T ile bir değişim gösteremediği düşünülebilir.

4.11. Elektoreolojik Ölçümler

4.11.1. Paralel levha elektrotlar ile yapılan akış ölçümleri

Silikon yağı içerisinde çeşitli hacim kesirlerinde hazırlanan süspansiyonların çeşitli elektrik alan kuvvetleri (E) altındaki akış ölçümleri paralel levha elektrotlar arasında

oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Paralel levha elektrotlar arasındaki bir ER akışkanın durumu Şekil 4.18’de verildi.

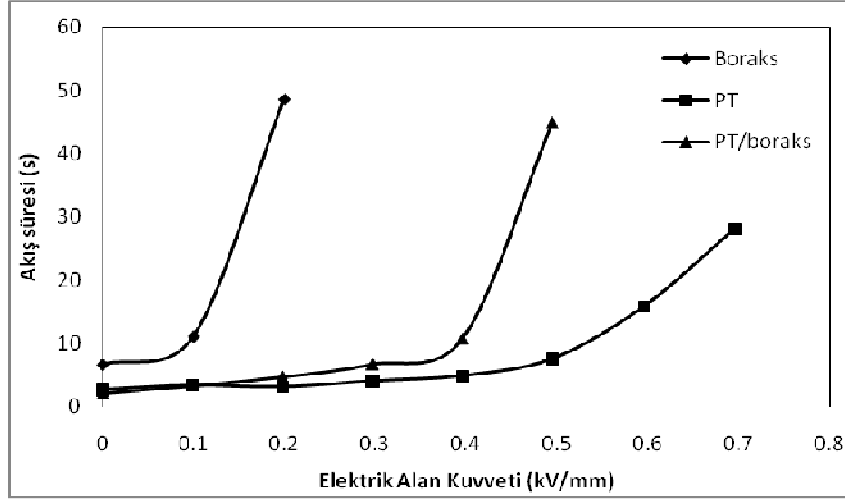


Şekil 4.18. Paralel plaka levha elektrotlar arasında ER akışkanının durumu:
(a) Elektrik alanı uygulandığında, (b) ve (c) elektrik alanı kaldırıldığında

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

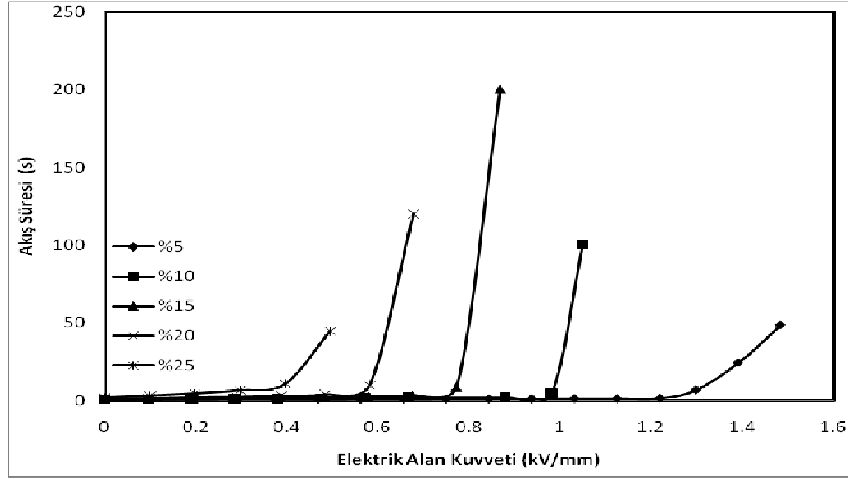
Bu çalışmada akış süresi üzerine malzeme türünün etkisini araştırmak amacıyla $\phi = \%25$ sabit hacim kesrinde boraks, PT ve PT/boraks numuneleri ile SO ortamında hazırlanan süspansiyonların E varlığında ölçülen akış süreleri Şekil 4.19’da verildi. Süspansiyon hacim kesrinin akış süresi üzerine etkisini araştırmak amacıyla PT/boraks /SO sistemi çalışıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.20’de verildi. Şekil 4.19’da görüldüğü üzere düşük E değerlerinde akış süreleri çok düşük artışlar gösterirken, belirli bir eşik enerjisi (E_t) (süspansiyonun uygulanan dış E kuvvetini algılamaya başladığı değer) değerinden sonra akış süresi keskin bir şekilde artış sergilemektedir. Boraks/SO sistemi için $0,2 \text{ kV/mm}$ ’de $48,6 \text{ s}$ den sonra süspansiyonun elektrotlar arasında oluşturduğu köprüden dolayı akış kesildi ve belirtilen E varlığında daha uzun süre beklemlerde akış gerçekleşmedi. $\phi = 25$ ’lik süspansiyonların E_t değerlerindeki değişim şu şekildedir: $E_{t(\text{boraks/SO})} = 0,10 \text{ kV/mm} < E_{t(\text{PT/boraks/SO})} = 0,40 \text{ kV/mm} = E_{t(\text{PT/boraks/SO})} = 0,40 \text{ kV/mm}$. Görüldüğü gibi kompozitin E ’ye tepkisi yapıya giren borakstan dolayı PT’nin tepkisinden daha

güçlüdür. Bu durum PT/boraks kompozitin daha iyi bir ER akışkan oluşturabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.19. Süspansiyonlarının elektrik alan kuvveti ile akış sürelerinin değişimi
Dağılma ortamı: SO, $\phi = \%25$.

Şekil 4.21.'da görüldüğü gibi PT/boraks/SO sisteminde sabit E 'de ϕ arttıkça süspansiyonların akış sürelerinin azaldığı belirlendi. Bu da süspansiyonların ϕ değeri arttıkça asılı taneciklerin E etkisi ile daha güçlü polarize olabilmeleri ve E indüklenmiş polarizasyon göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Düşük E değerlerinde akış süreleri çok düşük artışlar gösterirken, belirli bir E_t değerinden sonra akış süreleri keskin bir şekilde artış sergilemektedir. Çeşitli ϕ değerlerinde hazırlanan PT/boraks/SO süspansiyon sistemi için E_t (kV/mm) değerleri şu şekildedir: $E_{t(\phi=25)}=0,40 < E_{t(\phi=20)}=0,58 < E_{t(\phi=15)}=0,77 < E_{t(\phi=10)}=0,98 < E_{t(\phi=5)}=1,29$.



Şekil 4.20. Akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi,
Numune: PT/boraks/SO, $\phi = \%5-25$.

4.11.2. Elektoreometre ile yapılan elektoreolojik ölçümler

Thermo-Haake RS600 elektoreometre ile boraks, PT ve PT/boraks numunelerden SO içerisinde hazırlanan süspansiyonlar kullanılarak bir seri ER ölçümleri gerçekleştirildi ve çeşitli parametrelerin bu malzemelerin ER aktiviteleri üzerine etkileri araştırıldı, elde edilen sonuçlar sırasıyla aşağıda tartışıldı.

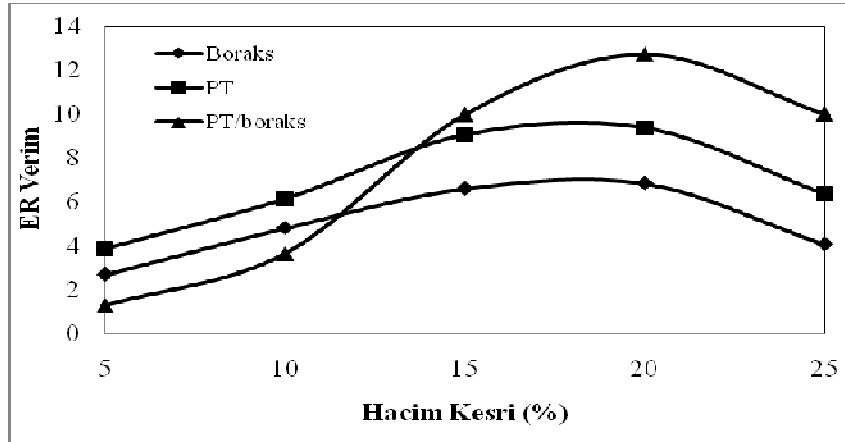
Hacim Kesrinin ER Verimi Üzerine Etkisi

ER verimi büyük ölçüde süspansiyon içindeki taneciklerin akış özelliklerinden ve kutuplanabilirliklerinden etkilenir. Viskozite değerinde ve dolayısıyla ER verimindeki artış, süspansiyonun hacim kesri ile doğru orantılıdır. Ancak bu artış belli bir hacim kesri değerinden sonra ER veriminde azalmaya sebep olur [88].

$$ER_{verimi} = \frac{\eta_{E \neq 0} - \eta_{E=0}}{\eta_{E=0}} \quad (4.2)$$

ER verimini belirlemek amacıyla beş farklı hacim kesrinde ($\phi = \%5, 10, 15, 20, 25$) hazırlanan boraks, PT ve PT/boraks kompozitin SO içerisindeki süspansiyonları incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.21 de verildi. Boraks, PT ve PT/boraks süspansiyonların maksimum ER verimi $\phi = 20\%$ hacim kesrinde sırasıyla: 6,8; 9,36 ve 12,73 değerlerine ulaşmış, daha yüksek ϕ değerlerinde ise azalma gözlenmiştir.

Bu nedenle, boraks, PT ve PT/boraks kompoziti ile yapılan bundan sonraki ER çalışmalarında da $\phi = 20\%$ hacim kesirindeki süspansiyonlar kullanıldı.



Şekil 4.21. ER verimi üzerine hacim kesrinin etkisi
 $E = 0$ ve $E = 2$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Hacim kesrinin elektrik alan viskozite üzerine etkisi

Boraks, PT ve PT/boraks numunelerinden SO içerisinde hazırlanan süspansiyonların elektrik alan viskoziteleri (η_E) üzerine hacim kesrinin (ϕ) etkisi araştırıldığında (Şekil 4.22) her üç malzemede de artan ϕ ile η_E nin arttığı ancak bu artışın PT/boraks kompozitte daha yüksek η_E değerlerine ulaştığı gözlemlendi. η_E , büyük ölçüde süspansiyon içerisindeki taneciklerin akış özelliklerinden ve kutuplanabilirliklerinden etkilenir. $\phi = \%25$ hacim kesrinde her üç malzemedeki η_E (Pas) değerlerindeki değişimin aşağıdaki şekilde olduğu belirlendi: $\eta_{E(\text{PT/boraks})} = 1012 > \eta_{E(\text{boraks})} > 903 < \eta_{E(\text{PT})} = 734$. Boraks, PT ve PT/boraks/SO süspansiyon sistemlerinin ϕ değerlerindeki 5 kat artış, η_E değerlerinde sırasıyla: %81, %85 ve %93'lük artışlara neden olmuştur. Görüldüğü gibi η_E deki en büyük artış amaçlandığı şekilde PT/boraks kompozitte gerçekleşmiştir. η_E değerlerinin ϕ ile yükselme eğilimi parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir. E ile polarizasyon kuvvetleri arasında aşağıdaki bağıntı geçerlidir [89]:

$$F_p = \frac{\epsilon_2 r^6 E^2}{\rho^4} \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte;

F_p = polarizasyon kuvveti,

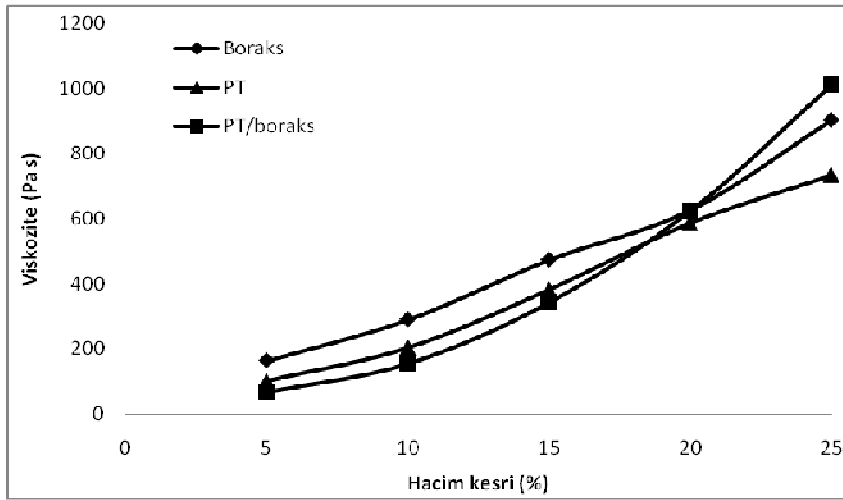
ϵ_2 = taneciklerin dielektrik sabiti,

r = tanecik yarıçapı,

E = elektrik alan kuvveti,

ρ = tanecikler arası mesafe

Bu eşitliğe göre, tanecikler arası mesafenin azalması ile süspansiyon içerisinde dağılmış olan taneciklerin uygulanan E altında gösterdikleri F_p değerleri artmakta, bu da η_E değerlerinde artışa yol açmaktadır. Klingenberg ve ark. tarafından çeşitli ER süspansiyonlar ile yapılan çalışmada artan ϕ ile η_E değerlerinde lineer artışlar rapor edilmiştir [90].

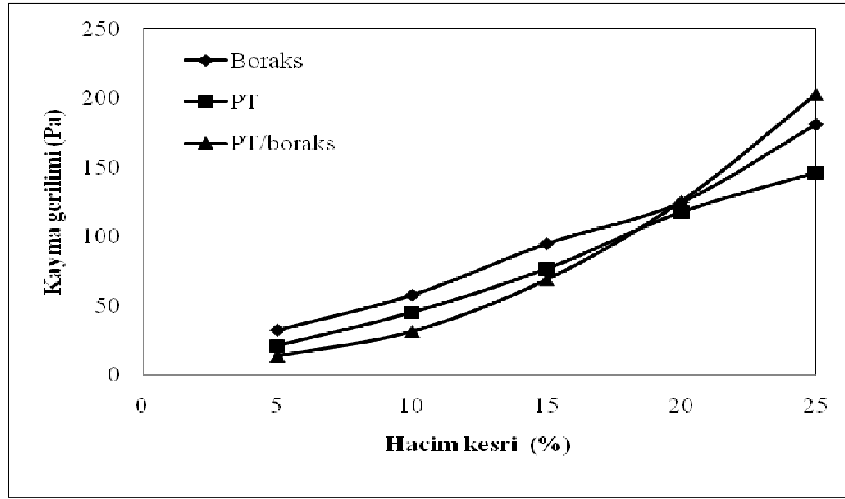


Şekil 4.22. Elektrik alan viskozite üzerine hacim kesrinin etkisi
 $E = 2 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Hacim kesrinin kayma gerilimi üzerine etkisi

Boraks, PT ve PT/boraks numunelerden SO içerisinde hazırlanan süspansiyonların elektrik alan kayma gerilimleri (τ_E) üzerine ϕ etkisi araştırıldığında (Şekil 4.23) her üç malzemedeki de artan ϕ ile τ_E nin arttığı ancak bu artışın PT/boraks/SO süspansiyon sisteminde daha belirgin olduğu gözlemlendi.

Çalışılan her üç malzemedeki $\phi = \%25$ hacim kesrinde τ_E (Pa) değerlerindeki değişimin aşağıdaki şekilde olduğu belirlendi: $\tau_{E(PT/boraks)} = 202 > \tau_{E(boraks)} = 180 > \tau_{E(PT)} = 146$. Boraks, PT ve PT/boraks/SO süspansiyon sistemlerinin ϕ değerlerindeki 5 kat artış, τ_E değerlerinde sırasıyla: $\%82$, $\%85,6$ ve $\%93$ 'lük artışlara neden olmuştur. τ_E değerlerinin ϕ ile yükselme eğilimi uygulanan E altında artan parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir.

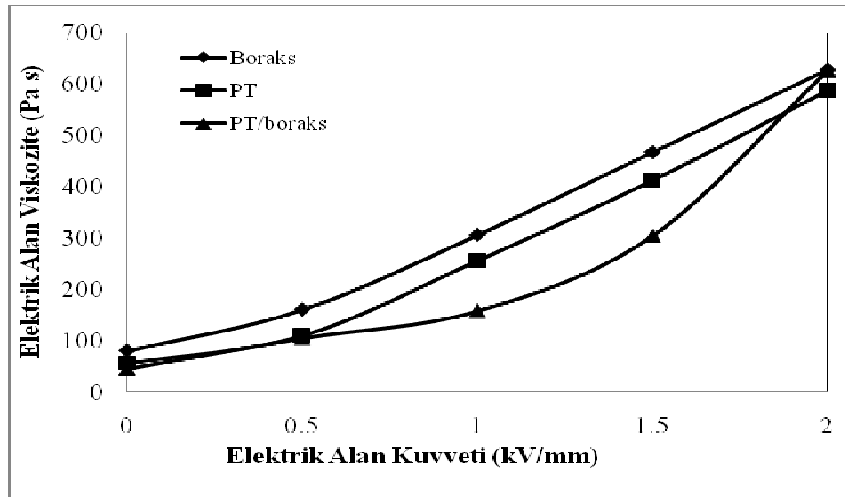


Şekil 4.23. Kayma gerilimi üzerine hacim kesrinin etkisi
 $E = 2,0 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Elektrik alan kuvvetinin viskozite üzerine etkisi

Bir ER akışkan yüksek bir elektrik alan kuvveti altında zincir yapısı oluşturur ve tanecikler kendi arasında polarlanarak elektrostatik kuvvetler etkin hale gelir. Bununla beraber ER akışkanda diğer kuvvetler de oluşmaya başlar: viskoz (hareketli) fazdaki taneciklerin hidrodinamik kuvvetleri, süspansiyonda termal hareketliliği sağlayan Brown hareketleri, kısa süreli oluşan elektrostatik itme kuvvetleri ya da sterik etkileşim, suyun ya da yüzey aktif maddenin adezyon kuvvetleri, van der Waals çekme ve elektrostatik itme kuvvetleri gibi [91]. ER süspansiyonların yapısı ve ER aktivitelerinin derecesi, bütün bu kuvvetlerin birbiriyle yarışmasına bağlıdır [92].

Şekil 4.24’de görüldüğü gibi PT/boraks/SO sistemi haricindeki diğer iki sistemde uygulanan E ile η_E lineer bir artış göstermiştir. Malzemeye E uygulandığında tanecikler arası polarizasyon kuvvetlerinin (F_p) büyüklüğü artar ve tanecikler hızlı bir şekilde alt ve üst paralel plaka elektrotlar arasında, elektrotlara dik yönde bir lif yapısı oluşturur. Bu yeni lif yapısı da η_E ’de artışa yol açar. PT/boraks/SO sisteminin $\eta_{E=0}$ değeri $\eta_{E=2}$ değeri ile kıyaslandığında yaklaşık 13 kat artarak 626 Pas değerine ulaşırken; PT için bu artış 10,4 kat, boraks için ise 7,8 kat olarak tespit edilmiştir. Choi ve arkadaşları [93]. PAn/SO süspansiyon sisteminin η_E değerinin, artan E ile lineer olarak arttığı ve $c = \%5$, $\dot{\gamma} = 10,0 \text{ s}^{-1}$ $E = 2 \text{ kV/mm}$ şartlarında $\eta_E = 4 \text{ Pas}$ iken $E = 4 \text{ kV/mm}$ ’de $\eta_E = 8 \text{ Pas}$ olarak rapor edilmiştir. Ayrıca Ünal ve arkadaşları tarafından CaCO_3/SO sistemi ile yapılan çalışmada, $E = 2 \text{ kV/mm}$, $c = \%20$ ve $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ şartlarında en yüksek η_E değeri 275 Pas olarak gözlenmiştir [94].



Şekil 4.24. Viskozite üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi
 $\phi = \%20$, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi

Kayma gerilimi (τ) ER olayında kritik parametrelerden bir tanesi olup teorik ve deneysel açılardan oldukça büyük ilgi görmektedir [95]. Teorik olarak τ ile E^2 arasında lineer bir ilişki beklenmektedir (Eş. 4.4). Şekil 4.25 da görüldüğü üzere uygulanan E arttıkça τ değerlerinin de arttığı tespit edildi ve PT/boraks/SO sistemi haricindeki diğer iki sistemde τ ile E arasında lineer bir ilişki tespit edildi. Ayrıca en yüksek τ değeri PT/boraks kompozitinde $E = 2 \text{ kV/mm}$ de $\tau = 125,27 \text{ Pa}$ olarak ölçüldü.

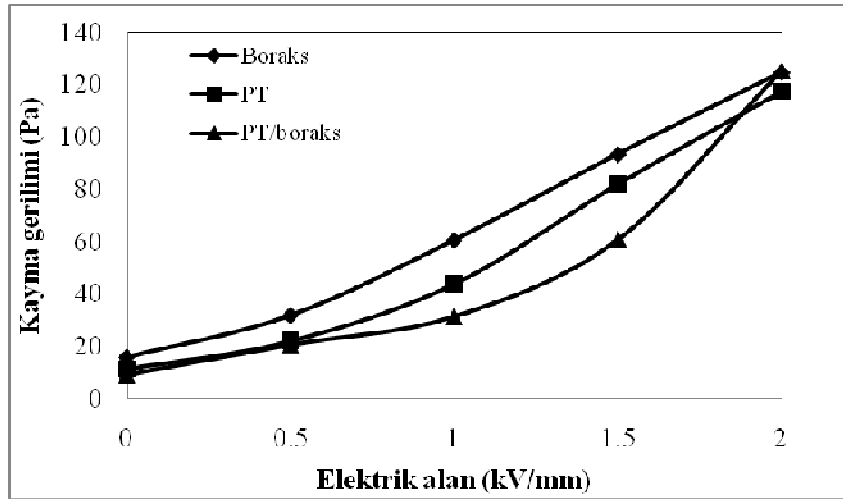
$$\tau_E \propto \phi K_f E^2 \beta^2 \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte;

ϕ : tanecik hacim kesri,

K_f : dağılma ortamı sıvısının dielektrik geçirgenliği,

β : dc veya düşük ac'lerde ölçülen bağıl polarlanabilirliği ifade etmektedir [96, 97].



Şekil 4.25. Kayma gerilimi üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi

$$\phi = \%20, \dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}, T = 25^\circ\text{C}$$

Hacim kesrinin polarizasyon kuvvetleri üzerine etkisi

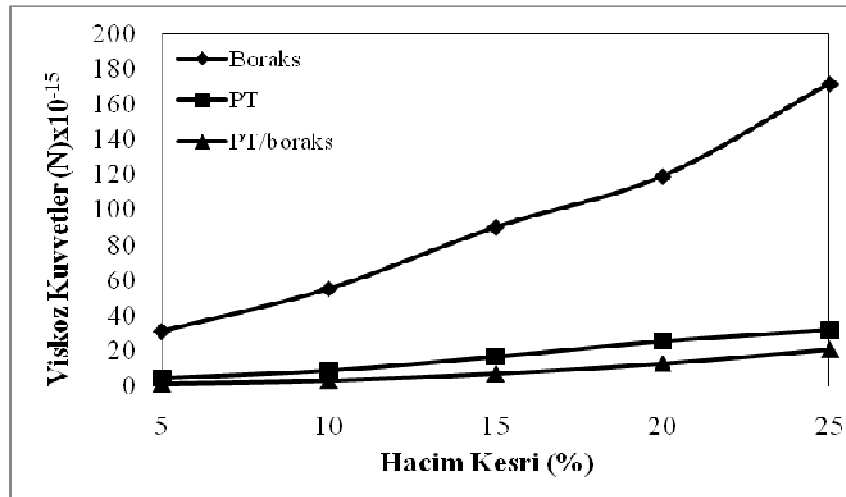
ER özellikleri araştırılan üç numune için Eş. 4.5 kullanılarak hesaplanan elektrik alan indüklenmiş viskoz kuvvetlerin ($F_{\eta E}$) süspansiyon hacim kesri ile değişimi Şekil 4.26'da verildi.

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

Bu eşitlikte;

η_s : süspansiyon viskozitesi,

r : dağılan fazdaki tanecik yarıçapı.



Şekil 4.26. Viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin etkisi

$$E = 2,0 \text{ kV/mm}, \dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}, T = 25^\circ\text{C}$$

Hazırlanan süspansiyon sistemlerine $E = 2 \text{ kV/mm}$ uygulandığında tanecikler arasında etkin hale gelen $F_{\eta E}$ nedeniyle tanecikler bir araya istiflenerek reometrenin alt ve üst plakaları arasında uygulanan E ye dik yönde zincir yapıları oluşturur. Dağılan ve dağıtıcı fazdan oluşan iki bileşenli ER sistemlerinde ER aktiviteden yüzeyler arası polarizasyon sorumludur [63]. Yapılan ölçümlerde $F_{\eta E}$ nin artan ϕ ile arttığı tespit edildi. Bu davranış elektrik yüklenmiş taneciklerin polarlanabilirliklerindeki artışa atfedilebilir. Çalışılan numunelerde $\phi = \%20$ de

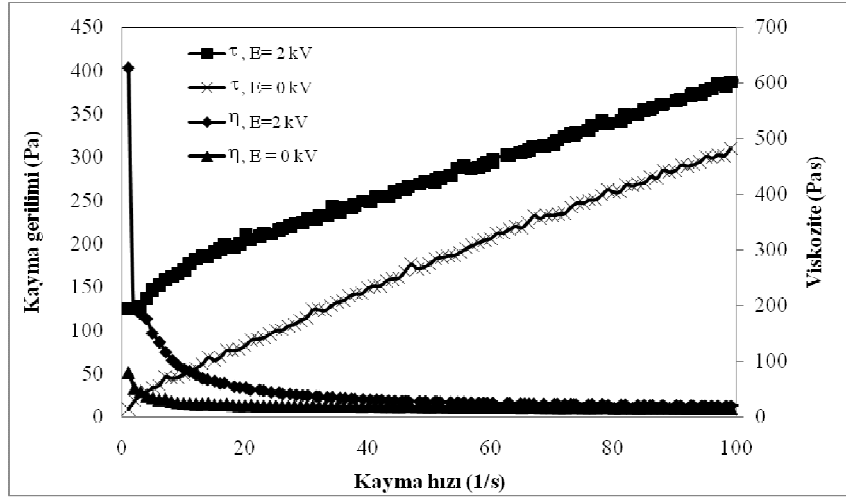
maksimum $F_{\eta E}$ değişiminin aşığıdaki sıralamada olduğu belirlenmiştir: $F_{\eta E(\text{Boraks})} = 171 \times 10^{-15} \text{ N} > F_{\eta E(\text{PT})} = 32 \times 10^{-15} \text{ N} > F_{\eta E(\text{PT/boraks})} = 21 \times 10^{-15} \text{ N}$. Benzer davranışlar, poliindol/montmorillonit/SO [98] ve politiyofen/polioksimetilen/SO [99] süspansiyon sistemleri için de rapor edilmiştir.

Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi

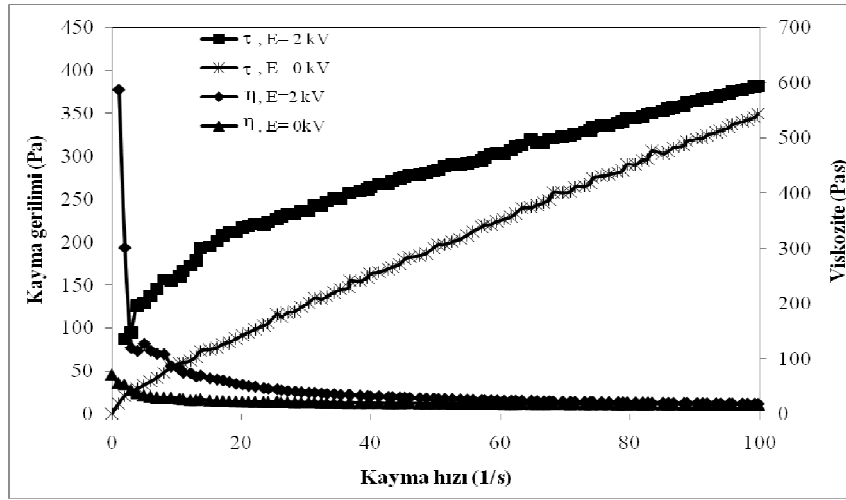
Boraks, PT ve PT/boraks/SO süspansiyon sistemleri için, $E = 0$ ve $E \neq 0$ kV/mm koşullarında optimum hacim kesrinde ($\phi = 20\%$) elde edilen kayma hızı—viskozite—kayma gerilimi grafikleri Şekil 4.27-29’da verilmiştir.

Her bir numune grafiğinde $\dot{\gamma}$ arttırılmasıyla süspansiyonların viskozitelerinde üstel olarak bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma elektrik alan kuvveti uygulandığında daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde belli bir $\dot{\gamma}$ değerine kadar viskozite değerlerinde azalma gözlenmiş daha yüksek $\dot{\gamma}$ değerlerinde ise η değerlerinin $\dot{\gamma}$ ’daki artıştan bağımsız hale geldiği ve süspansiyonu oluşturan yapıların $\dot{\gamma}$ etkisi ile dağıldığı tespit edildi. Bu sonuç süspansiyonların kayma incelmesi türünden Newtonian olmayan viskoelastik bir davranış sergilediğini göstermektedir.

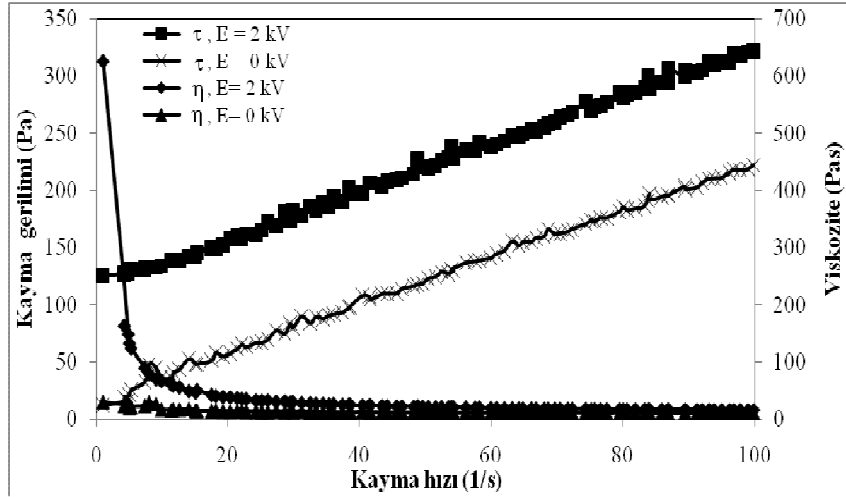
Kayma hızı ile kayma gerilimlerinin değişimine bakıldığında ise, malzemelerin E altında uygulanan kayma hızı neticesinde Bingham türü bir davranış sergilediği ve minimum kayma hızında belirli bir kayma gerilimi değerinden itibaren artışa geçtiği gözlenmiştir. $E = 2$ kV ve $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ değerinde aşığıdaki değişimi izlemiştir: $\tau_{\text{Boraks}} = 389 \text{ Pa} > \tau_{\text{PT}} = 381 \text{ Pa} > \tau_{\text{PT/boraks}} = 321 \text{ Pa}$.



Şekil 4.27. Viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi.
Numune: Boraks, $\phi = \%20$, $T = 25^\circ\text{C}$.



Şekil 4.28. Viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi
Numune: PT, $\phi = \%20$, $T = 25^\circ\text{C}$.



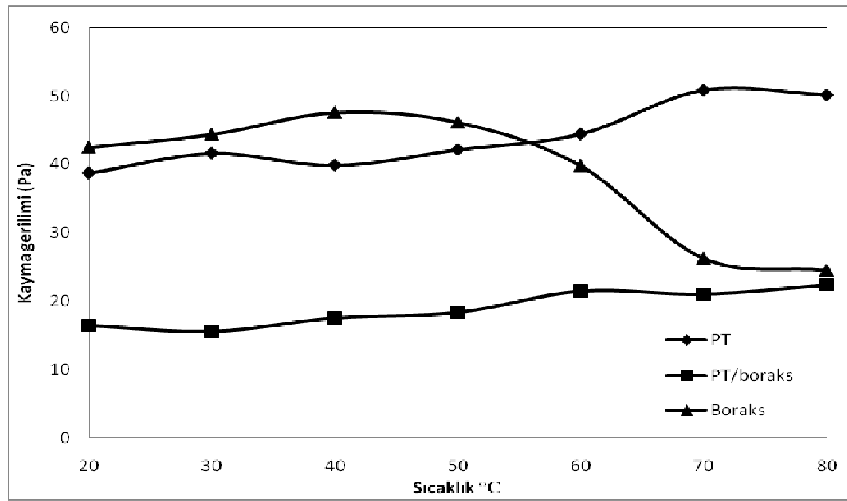
Şekil 4.29. Viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi
Numune: PT/boraks, $\phi = \%20$, $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık etkisi, ER aktiviteyi değerlendirmek için önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklığın ER akışkan üzerine etkisi iki şekilde olmaktadır. Birincisi, ER süspansiyon için sıcaklık, polarizasyon etkisini kesin olarak değiştirebilir. Bunun yanında tanecik iletkenliği ve dielektrik sabiti de sıcaklıkla değişebilir. Sıcaklığın artmasıyla iletkenlikten sorumlu taşıyıcı yüklerin aktif hale gelmesi iletkenliğin artmasına sebep olmaktadır. ER süspansiyon içerisindeki taneciklerin iletkenliğinin artması ER aktivitenin artmasına neden olur.

Şekil 4.30'da boraks, PT ve PT/boraks/SO sistemi için $E = 1 \text{ kV/mm}$ ve $\phi = \%15$ şartlarında kayma geriliminin sıcaklık ile değişim grafiği verilmiştir. Süspansiyonların $20\text{-}80^{\circ}\text{C}$ aralığında, sabit kayma hızında ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$) yapılan ölçümlerde sıcaklık artışı ile ER aktivitelerin PT/SO ve PT/boraks/SO sistemleri için arttığı, boraks/SO sistemi için ise 50°C 'e kadar arttığı daha yüksek sıcaklıklarda ise azaldığı gözlemlenmiştir. Boraksın ER aktivitesinin belli bir sıcaklıktan sonra azalması yapısında adsorplamış olan nemin uzaklaşmasından dolayı plakalar arasında $E = 1 \text{ kV/mm}$ de oluşmuş olan polarize zincir yapısının $\dot{\gamma}$ 'nın da katkısıyla beklenenden daha düşük sıcaklıkta zayıflamasına atfedilebilir. Sıcaklığın 20°C 'den 80°C 'ye artmasıyla PT ve PT/boraksın ER aktivitelerindeki artış ($\Delta\tau$) sırasıyla, 11,45

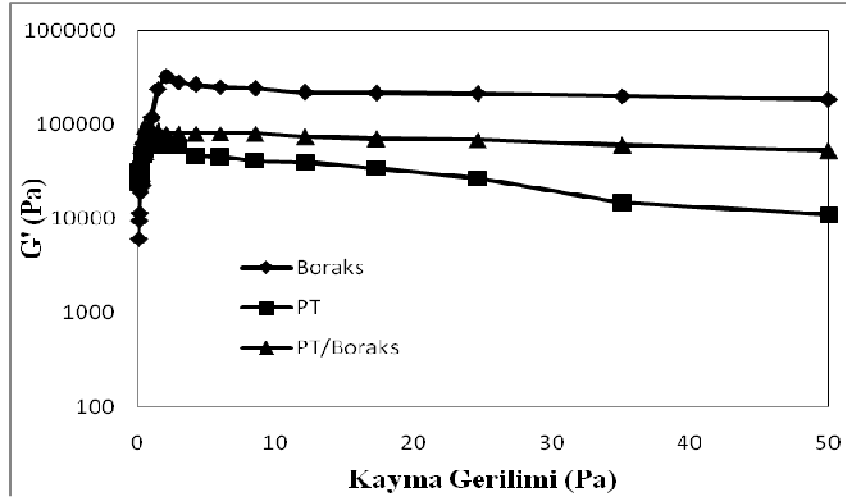
Pa ve 5,93 Pa'dır. Boraks için ise $\Delta\tau = 17,98$ Pa değerinde bir ER kaybı görülmüştür. Literatürde çeşitli inorganik ve polimerik sistemler için yüksek sıcaklıklarda ER aktivitede artışlar rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda yüksek sıcaklıklardaki ER aktivite artışı yapısında su bulunan sistemler için elektriksel çift tabakanın polarizasyonundan; yapısında su bulunmayan kuru ER aktif sistemler için ise taneciklerin intrinsik özelliklerindeki (iyon mobilitesi gibi) artıştan kaynaklandığı rapor edilmiştir [100-103].



Şekil 4.30. Kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi
 $\phi = \%15$, $E = 1$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 1,0$ s⁻¹

Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi

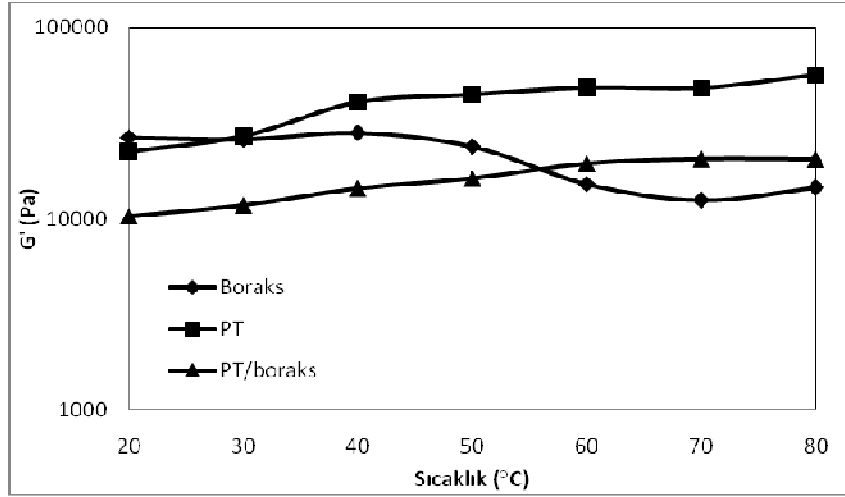
Boraks, PT ve PT/boraks süspansiyonlarında elastik modül (G') üzerine kayma gerilimi etkisi $E = 2$ kV/mm ve $f = 1$ Hz şartları altında incelendi (Şekil 4.31). Her üç numunede de uygulanan çok küçük τ değerlerinde G' değerlerinde ani bir artma, sonrasında ise artan τ ile deneysel hata sınırları içerisinde çok az azalmalar tespit edilmesine rağmen numunelerin viskoelastik özelliklerini büyük oranda koruduğu tespit edildi.



Şekil 4.31. Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi
 $\phi = \%20$, $E = 2$ kV/mm, $f = 1$ Hz

Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi

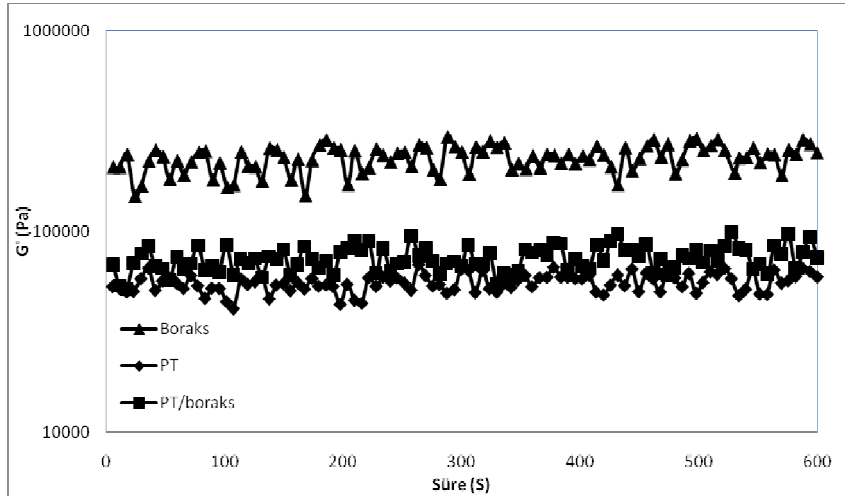
Sıcaklığın G' üzerine etkisini araştırmak amacıyla boraks, PT ve PT/boraks numuneleri ile 20-80 °C arasında bir seri deney yapıldı (Şekil 4.32). Sıcaklık artışıyla PT ve PT/boraks için G' değerinde az da olsa artış gözlenirken, boraks için 50 °C den sonra termal kararsızlıktan dolayı azalma gözlemlendi. Özellikle PT/boraks/SO süspansiyon sisteminin artan sıcaklıklarda elastiklik modülünün düşmemesi potansiyel endüstriyel uygulamalar açısından önem arz etmektedir. Benzer davranışlar literatürde de rapor edilmiştir [104].



Şekil 4.32. Elastik modül üzerine sıcaklığın etkisi
 $\phi = \%15$, $E = 1$ kV/mm, $\tau = 1$ Pa, $f = 1$ Hz

Elastik modül üzerine zamanın etkisi

Hidrodinamik kuvvetlerin G' üzerine etkisini araştırmak amacıyla boraks/SO, PT/SO ve PT/boraks/SO sistemlerinde G' nün zamanla değişimi $E = 2$ kV/mm altında incelendi. Şekil 4.33'de görüldüğü gibi 600 s süresince E altında oluşan yapıda hidrodinamik kuvvetlerin etkisi ile malzemelerde bir güç kaybı olmamıştır.



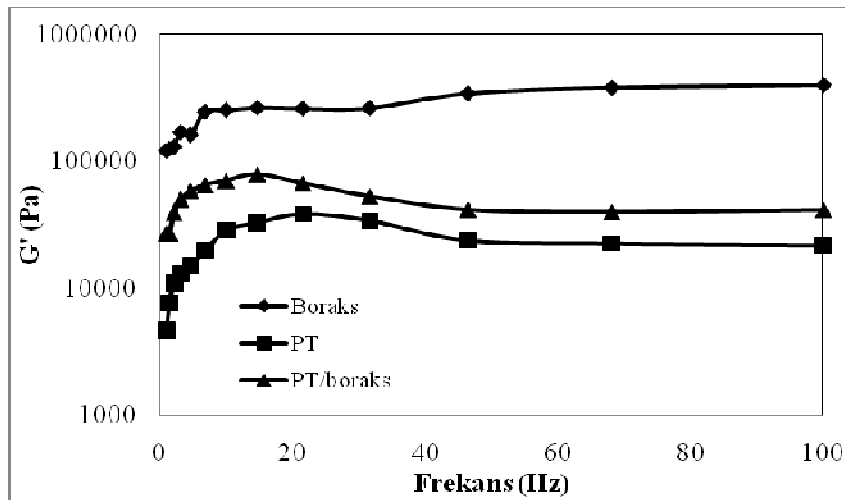
Şekil 4.33. Elastik modül üzerine zamanın etkisi
 $\phi = \%20$, $E = 2$ kV/mm, $\tau = 1$ Pa, $f = 1$ Hz

4.12. Titreşim Sönümlleme Ölçüm Sonuçları

4.12.1. Elektoreometre ile yapılanlar

Elastik modül üzerine frekansın etkisi

ER akışkanların titreşim sönümlmedeki dinamik viskoelastik özelliklerini karakterize etmek için frekans önemli bir faktördür. Frekansın G' üzerine etkisini incelemek amacıyla sabit τ , T ve ϕ değerlerinde boraks/SO, PT/SO ve PT/boraks/SO sistemleri üzerine $f = 1-100$ Hz arasında frekans uygulandı, elde edilen sonuçlar Şekil 4.34'de gösterildi. Yaklaşık $f = 20$ Hz değerine kadar artan f ile PT ve PT/boraks'ın viskoelastikliği artmış ve titreşim sönümlleme kapasiteleri açığa çıkmıştır. PT/poli(metil tiyenilmetakrilat) kopolimer/SO sistemleri ile yapılan çalışmada da benzer sonuçlar rapor edilmiştir [105]. Boraks da ise artan f ile az da olsa sürekli bir artış gözlenmiştir. Çalıştığımız bu üç malzemede de diğer pek çok malzemede yüksek f değerlerinde gözlenen G' kayıplarına [48] rastlanmamıştır. . Bu durum malzemelerin viskoelastik karakteristiklerinin tipik bir göstergesi olup, yüksek f değerlerinde malzemelerin titreşim sönümlleme kapasitelerinin olduğunun bir göstergesidir.

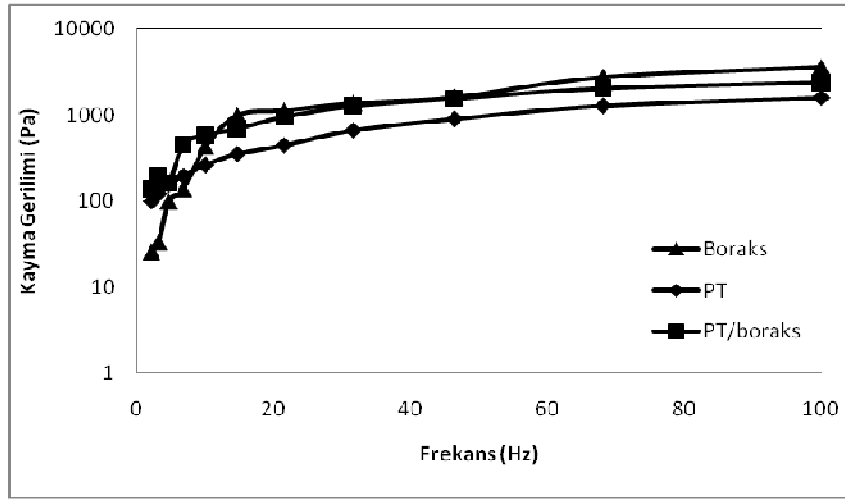


Şekil 4.34. Elastik modülün üzerine frekansın etkisi.

$\phi = \%20$, $E = 2$ kV/mm, $\tau = 1$ Pa, $T = 25^\circ\text{C}$

Kayma gerilimi üzerine frekansın etkisi

Kayma gerilimi üzerine frekansın etkisini araştırmak amacıyla boraks/SO, PT/SO ve PT/boraks/SO sistemleri ile $f = 0-100$ Hz aralığında deneyler yapıldı, elde edilen sonuçlar Şekil 4.35’de verildi. Çalışılan üç malzemede de $f = 20$ Hz’e kadar τ ile f nin arttığı, daha yüksek f değerlerinde ise τ değerlerinin çok az da olsa artışlar gösterdiği tespit edildi.

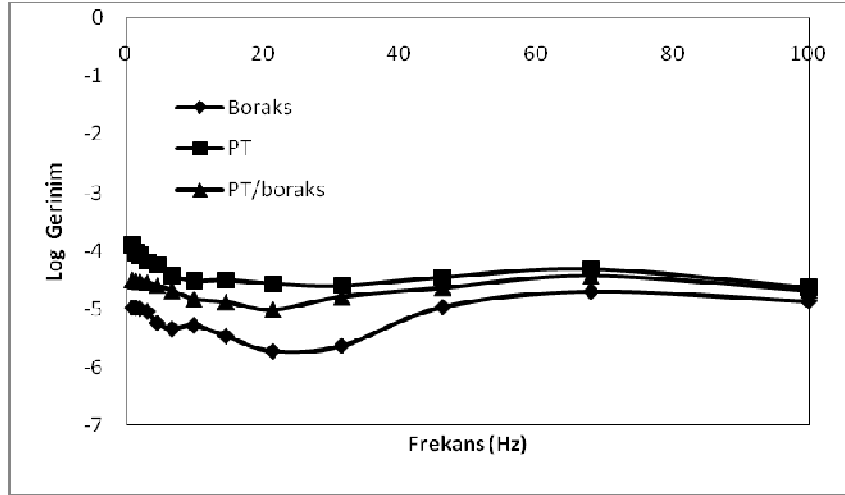


Şekil 4.35. Kayma gerilimi üzerine frekansın etkisi

$$\phi = \%20, E = 2 \text{ kV/mm}, \dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$$

Gerinim üzerine frekansın etkisi

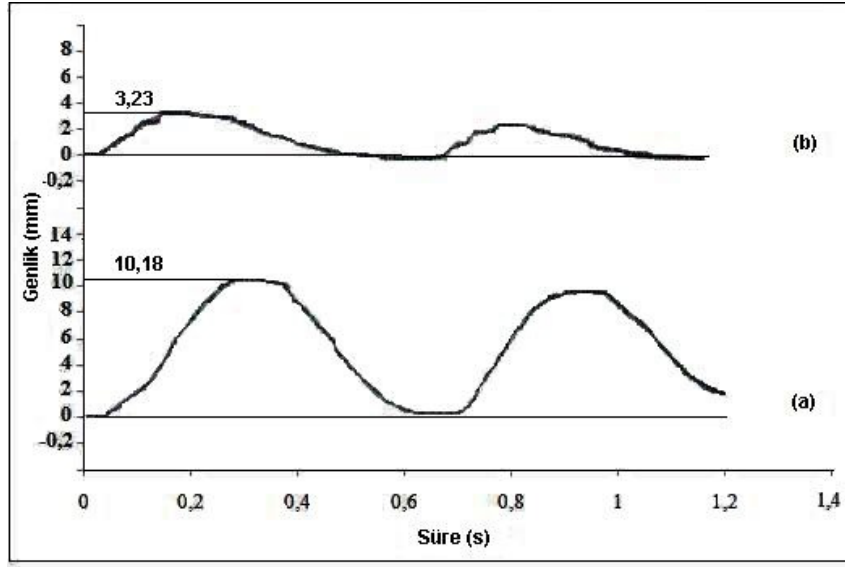
Gerinim üzerine f etkisini araştırmak amacıyla boraks/SO, PT/SO ve PT/boraks/SO sistemleri ile $f = 0-100$ Hz aralığında deneyler yapıldı, elde edilen sonuçlar Şekil 4.36’de verildi. Çalışılan üç malzemede de $f = 30$ Hz’e kadar artan f ile malzemelerin gerinim değerleri azalırken bu frekanstan sonra malzemelerin içerisinde biriken gerinimlerde çok az da olsa artışların olduğu tespit edildi. Poliinden/O-MMT ile yapılan frekans-gerinim deneylerinde $f = 15$ Hz’e kadar artan f ile gerinim değerlerinde azalma, bu f değerinden sonra da sabit kalma rapor edilmiştir. Bu açıdan bakıldığında PT, boraks ve PT/boraks kompozitin uygulanan f ile içerisinde gerinimleri biriktirdiği düşünülebilir.



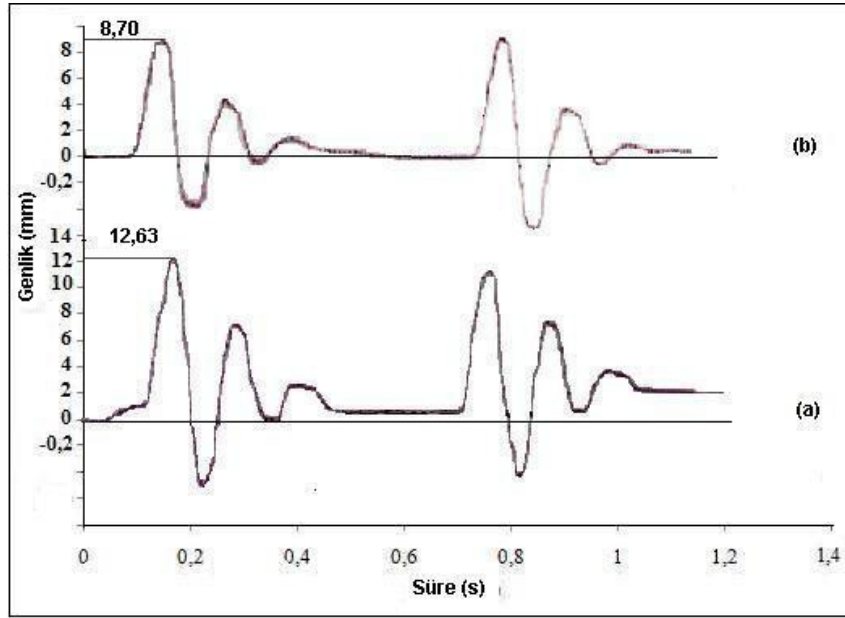
Şekil 4.36. Gerinim üzerine frekansın etkisi
 $\phi = \%20$, $E = 2 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$

4.12.2 Otomobil amortisöründe yapılanlar

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



Şekil 4.37. Modifiye Skoda amortisörün gövde salınım eğrileri
Numune: boraks, $\phi = \%15$, a) $E = 0$ kV b) $E = 3$ kV



Şekil 4.38. Modifiye Skoda amortisörün aks salınım eğrileri
Numune: boraks, $\phi = \%15$, a) $E = 0$ kV b) $E = 3$ kV

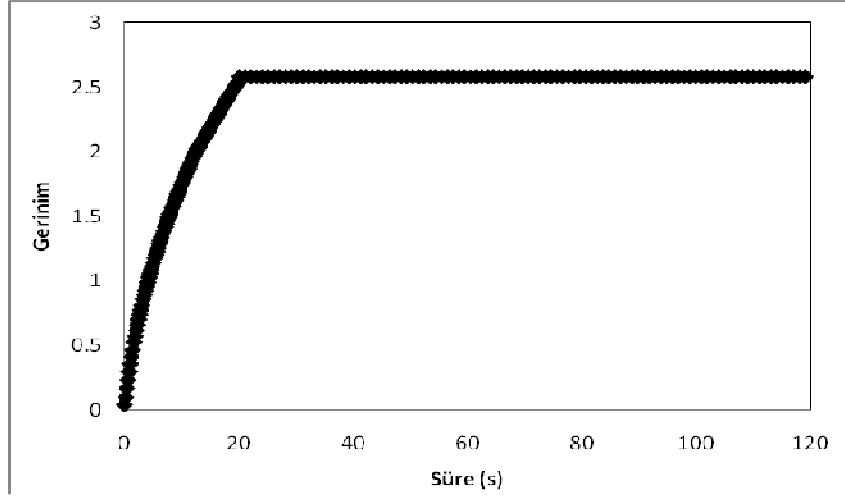
Deneylerde elde edilen genlik değerlerinden pozitif değerler amortisörün kapanması esnasında, negatif değerler amortisörün açılması esnasında kaydedildi [106].

Amortisörün gövde ve aks salınım eğrileri incelendiğinde; $E = 0$ kV/mm’de 10,18 mm ve 12,63 mm olan gövde ve aks için elde edilen genlik değerlerinin $E = 3$ kV/10 mm’de 3,23 mm ve 8,70 mm’ye düştüğü görüldü. Gövde salınımlarının maksimum genlik değerinde E varlığında ortalama %68’lik bir azalış meydana gelirken, aksın maksimum genlik değerindeki azalışın ortalama %31 olduğu belirlendi. Amortisörün genlik değerlerindeki bu azalışlar E varlığında amortisör içerisinde bulunan boraks/SO süspansiyonun uygulanan E yi algıladığını, akıllı bir malzeme gibi davrandığını ve amortisörün titreşim sönümleme kapasitesini önemli derecede artırdığını göstermektedir. Bu sonuçlar bu tür akıllı süspansiyonların endüstriyel uygulamaları açısından oldukça büyük önem taşımaktadır.

Sürünme deneyleri

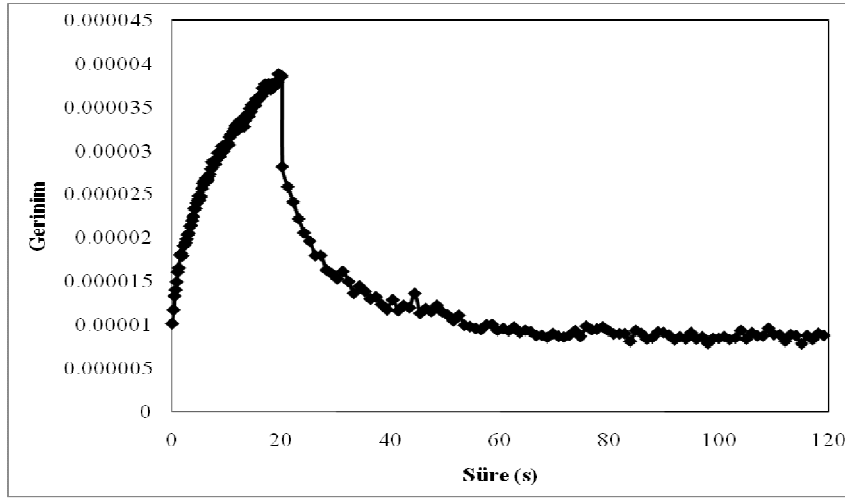
Özellikle yarı kristalin polimerler uygulanan bir gerilim altında direnç gösteremezler ve sürünme akışına uğrarlar. Polimerik malzemenin sürünme testlerine göstereceği tepki (zincirlerin yeniden düzenlenme hareketleri) malzemenin moleküler yapısına, deneyin yapıldığı sıcaklığa, testin uygulama süresine ve hepsinden önemlisi de malzeme yapısının amorf veya kristalin olmasına bağlıdır. Bazı polimerik malzemelerde sürünmenin kalıcı ve tersinmez olmasının nedeni amorf bölgelerdeki moleküler kaymalar (molekül yapı taşlarının yerlerinden oynaması) ve kristalin bölgelerde gerçekleşen yeniden düzenlenmelerdir [107].

Viskoelastik akış ve akış özelliklerini incelemek amacı ile yapılan sürünme deneylerinde, çalışılan üç süspansiyona $E = 0$ kV/mm ve $E = 2$ kV/mm iken ilk 20 s süre ile $\tau_0 = 10$ Pa sabit bir gerilim uygulandı, sonra bu gerilim kaldırıldı ($\tau = 0$) ve malzemelerde meydana gelen zamana bağlı deformasyonlar izlendi. Boraks/SO, PT/SO ve PT/boraks/SO süspansiyon sistemleri için elde edilen sonuçlar sırası ile Şekil 4.39-44’de verildi.



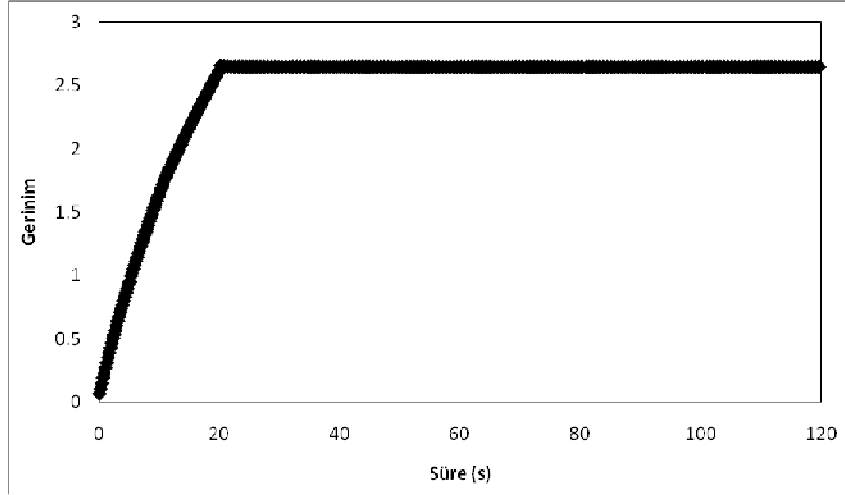
Şekil 4.39. Gerinimin zaman ile değişimi.

Numune: Boraks/SO, $\tau_0 = 10$ Pa (ilk 20 s), $\tau = 0$ Pa (20. s sonrası),
 $\phi = \%20$, $E = 0$ kV/mm, $T = 25^\circ\text{C}$



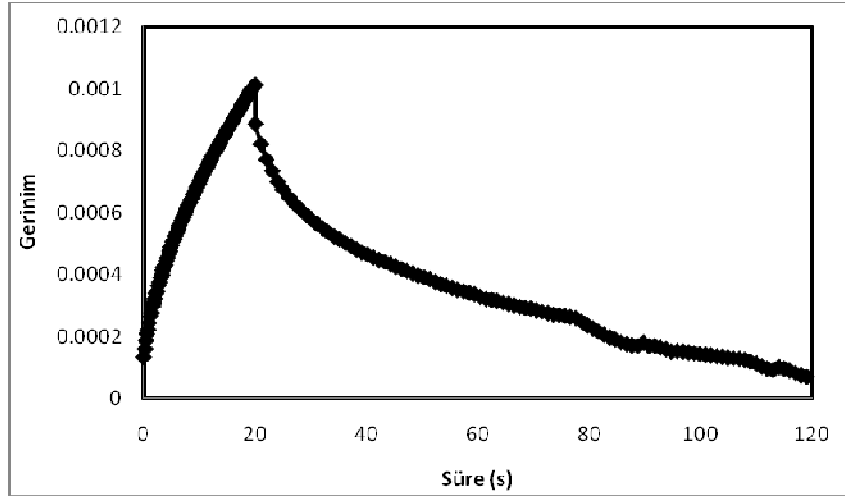
Şekil 4.40. Gerinimin zaman ile değişimi.

Numune: Boraks/SO, $\tau_0 = 10$ Pa (ilk 20 s), $\tau = 0$ Pa (20. s sonrası),
 $\phi = \%20$, $E = 2$ kV/mm, $T = 25^\circ\text{C}$



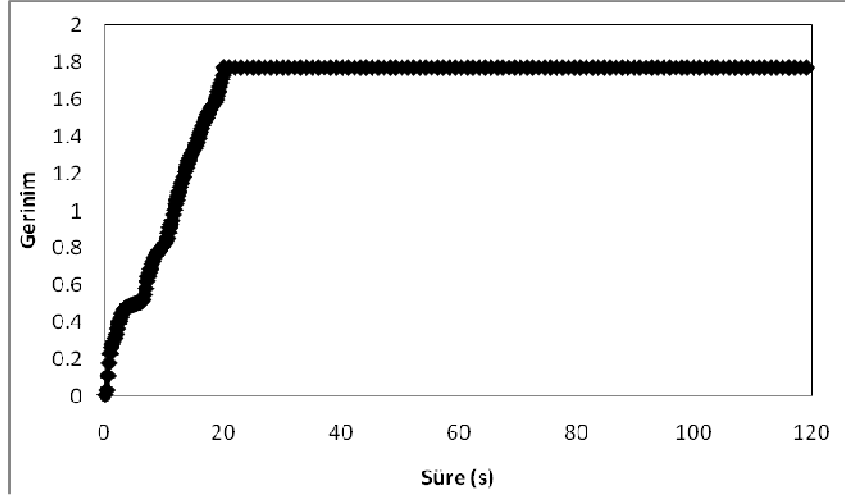
Şekil 4.41. Gerinimin zaman ile değişimi

Numune: PT/SO, $\tau_0 = 10$ Pa (ilk 20 s), $\tau = 0$ Pa (20. s sonrası),
 $\phi = \%20$, $E = 0$ kV/mm, $T = 25^\circ\text{C}$



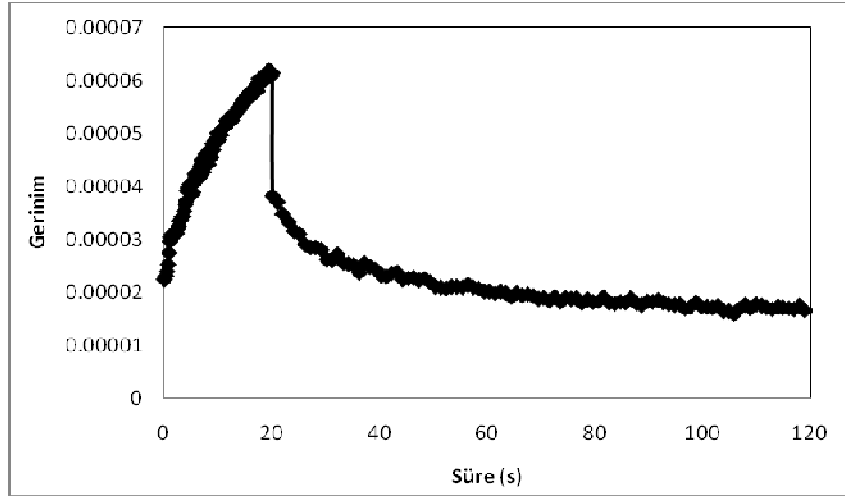
Şekil 4.42. Gerinimin zaman ile değişimi.

Numune: PT/SO, $\tau_0 = 10$ Pa (ilk 20 s), $\tau = 0$ Pa (20. s sonrası),
 $\phi = \%20$, $E = 2$ kV/mm, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.43. Gerinimin zaman ile değişimi

Numune: PT/boraks/SO, $\tau_0 = 10$ Pa (ilk 20 s), $\tau = 0$ Pa (20. s sonrası),
 $\phi = \%20$, $E = 0$ kV/mm, $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.44. Gerinimin zaman ile değişimi

Numune: PT/boraks/SO, $\tau_0 = 10$ Pa (ilk 20 s), $\tau = 0$ Pa (20. s sonrası),
 $\phi = \%20$, $E = 2$ kV/mm, $T = 25^\circ\text{C}$

Çalışılan üç numune için sürünme-geri kazanım eğrileri incelendiğinde, $\tau_0 = 10$ Pa gerilim ve $E = 0$ kV/mm altında tüm numunelerde saf viskoz deformasyon gözlemlendi. 20. s sonunda uygulanan gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) kompozit malzemede viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilemedi. Bu durum bağ gerilmeleri

için kullanılan enerjinin depolanmadığını ve tamamen dağıldığını göstermektedir [108].

$E = 2$ kV/mm altında yapılan sürünme testlerinde tüm numunelerde sürünme fazında önce anlık gerinim artışı ile elastik deformasyon (γ_s), sonra zamanla oluşan deformasyon azaldığında geciken elastik gerinim (γ_d) ve ardından da gerinimdeki lineer artış ile viskoz akma (γ_v) meydana gelmiştir. Geri kazanım fazında ise önce anlık gerinim (γ_e) geri kazanılmış, daha sonra da tersinmez visko elastik geri kazanımlar (γ_v) tespit edilmiştir. Sonuç olarak sürünme fazında oluşan γ_s geri kazanım fazında kazanılan γ_e gerinime eşit olmadığı için malzemelerin E altında lineer olmayan visko elastik davranış sergilediği görülmüştür. Geri kazanılan gerinim viskoelastik malzemelerde elastikliğin bir ölçüsüdür. Bu da uygulanan E ile süspansiyon sisteminin katımsı bir hal aldığı bir göstergesidir. Bu durum uygulanan E 'nin malzemede polarizasyona yol açtığını, malzemenin deformasyonu hafızasında tuttuğunu ve bu açıdan da akıllı malzeme olarak sınıflandırılabilceğini göstermektedir.

Sürünme testleri verilerinden yola çıkarak Eş. 4.6 ile % geri kazanımlar hesaplanıp Çizelge 4.11'de topluca verilmiştir.

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

Bu eşitlikte;

γ_i : uygulanan gerilimin kaldırılmasından önceki toplam gerinim,

γ_f : gerinim kaldırıldıktan sonraki belirlenen son gerinimi ifade etmektedir [109].

Çizelge 4.9. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu % geri kazanım sonuçları

Malzeme \ %Geri kazanılan gerinim	E = 0 kV/mm	E = 2 kV/mm
Boraks/SO	0	77,1
PT/SO	0	93,8
PT/boraks/SO	0	73,2

Çizelge 4.9’da görüldüğü gibi $E = 2$ kV/mm de % geri kazanım değerleri sırasıyla PT/SO>boraks/SO>PT/boraks/SO şeklindedir. Buradan boraksın kompozit yapıya girmesi ile %geri kazanımın azaldığı sonucuna varılabilir. Kompozitte bulunan boraks uygulanan gerilim altında PT zincirlerinin bağ etrafında dönme hareketlerini sınırlamasından dolayı bu sonuç ortaya çıkmış olabilir.

Çalışılan bütün süspansiyon sistemleri için sürünme deneyleri sonuçları ortak değerlendirildiğinde: $E = 2$ kV/mm ve $\tau = 10$ Pa gerilim altında, gerinim değerlerinde $E = 0$ kV/mm’deki duruma göre düşüşler tespit edilmiştir. Bu durum ise çalışılan numunelerin uygulanan E nedeniyle kendilerinin maruz kaldığı deformasyonu hafızalarında tuttuğunu ve malzemelerin bu açıdan da akıllı malzeme olarak davrandığını ve endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. PT ve [PT(%89,2)/boraks(%10,8)] kompoziti FeCl_3 yükseltgen tuzu ($n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}} = 1:1$) kullanılarak yerinde polimerleşme yöntemi ile başarıyla sentezlendi.
2. Boraks, PT ve PT/boraks kompozitin yapıları spektral, ısı ve mikroskopik yöntemler ile karakterize edildi. Manyetik, iletkenlik ve dielektrik gibi fiziksel özellikleri belirlendi.
3. Her üç numune için de ölçülen zeta potansiyeli değerleri bazik bölgede koloidal olarak kararlı, asidik bölgede ise kararsız bir dispersiyon oluştuğunu gösterdi.
4. Her üç numunenin de ER aktif olduğu, eşik enerjilerinin artan tanecik hacim kesri ile azaldığı belirlendi.
5. Elektroreometre ile yapılan çalışmalardan, ER aktivitenin, artan hacim kesri, E ile arttığı tespit edildi.
6. En yüksek ER veriminin %20 hacim kesrindeki numunelerde olduğu tespit edildi.
7. Üç süspansiyon sistemi için de $\dot{\gamma}$ ile η değişimlerine bakıldığında $\dot{\gamma}$ artışı ile süspansiyonların η değerlerinin üstel olarak azaldığı ve kayma incilmesi türünden Newtonian olmayan viskoelastik davranışlar gösterdiği $\dot{\gamma}$ ile τ değerlerinde Newtonian olmayan akışa uygun artışlar tespit edildi.
8. Malzemelerin yüksek sıcaklıklarda güç kaybına uğramadığı gözlemlendi.
9. Reometre ve otomobil amortisörü ile yapılan titreşim sönümlleme çalışmalarından süspansiyonların titreşim sönümlleme kapasitelerinin yüksek olduğu ve potansiyel endüstriyel uygulamaları olabileceği anlaşıldı.
10. Sürünme testlerinden malzemelerin lineer olmayan viskoelastik deformasyonlar gösterdiği, uygulanan E' 'yi hafızasında tuttuğu ve bu nedenle endüstriyel uygulamalar için akıllı bir malzeme olarak sınıflandırılabilceği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

1. Greczynski, G., Fahlman, M., Salaneck, W. R., "An Experimental Study of Poly(9,9-dioctyl-fluorene) and Its Interface With Li and LiF" *Applied Surface Science*, 166 (1-4): 380-386 (2000).
2. Pron, A., Rannou, P., "Processible Conjugated Polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors", *Prog. Polym. Sci.*, 27: 135-190 (2002).
3. Shirikawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang C. K., Heeger, A. J., "Synthesis of Electrically Conductive Organic Polymers: Halogen derivatives of poly(acetylene), $(CH)_x$ ", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 16: 578-579 (1977).
4. Shirikawa, H., "The Discovery of Polyacetylene Film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture)", *Angew Chem. Int.*, 40(14): 2574-2580 (2001).
5. MacDiarmid, A. G., "Synthetic metals: a novel for organic polymers (Nobel lecture)", *Angew Chem. Int.*, 40(14): 2581-2590 (2001).
6. Heeger, A. J., "Semiconducting and Metallic Polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)", *Angew Chem. Int.*, 40(14): 2591-2611 (2001).
7. Karim, M. R., Lim, K. T., Lee, C. J., Lee, M. S., "A Facile Synthesis of Polythiophene Nanowires", *Synthetic Metals*, 157: 1008-1012 (2007).
8. Kong, F., Wang, Y., Xia, H., Zhu, B., Wang, Y., Wang, S., Wu, A., "The Preparation and Gas Sensitivity Study of Polythiophene/SnO₂ Composites", *Materials Science and Engineering B*, 150: 6-11 (2008).
9. Tang, J., Kong, L., Zhang, J., Zhan, L., Zhan, H., Zhou, Y., Zhan, C., "Solvent-free, Oxidatively Prepared Polythiophene: High Specific Capacity as a Cathode Active Material for Lithium Batteries", *Reactive and Functional Polymers*, 68: 1408-1413 (2008).
10. Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P., Amalnerkar, D. P., "Electrochemically Synthesized Conducting Polymeric Materials for Applications Towards Technology in Electronics, Optoelectronics and Energy Storage Devices" *Mater Chem Phys*, 61:173-191 (1999).
11. Guimard, N. K., Gomez, N., Schmidt, C. E., "Conducting Polymers in Biomedical Engineering", *Prog. Polym. Sci.*, 32: 876-921 (2007).
12. Choi, H. J., Jhon, M. S., "Electrorheology of Polymers and Nanocomposites", *Soft Matter*, 5: 1562-1567 (2009).

13. Kohlman, R. S., Joo J., Min, Y. G., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., "Crossover in Electrical Frequency Response through an Insulator-Metal Transition", *Phys. Rev. Lett.*, 77: 2766 (1996).
14. Gercek, B., Yavuz, M., Yilmaz, H., Sari, B., Unal, H.I., "Comparison of Electrorheological Properties of Some Polyaniline Derivatives", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 299: 124-132 (2007).
15. Kim, D. H., Kim, Y. D., "Electrorheological Properties of Polypyrrole and its Composite ER Fluids", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13: 879-894 (2007).
16. Sari, B., Yavas, N., Makulogullari, M., Erol, O., Unal, H. I., "Synthesis, Electrorheology and Creep Behavior of Polyindole/Polyethylene Composites", *Reactive & Functional Polymers*, 69 (11): 808-815 (2009).
17. Eristi, C., Yavuz, M., Yilmaz, H., Sari, B., Unal, H. I., "Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties of Polyindene/Kaolinite Composites", *J. Macromolecular Sci., Part A: Pure and Appl Che*, 44: 759-767 (2007).
18. Chotpattananont, D., Sirivat, A., Jamieson, A. M., "Creep and Recovery Behaviors of a Polythiophene-Based Electrorheological Fluid", *Polymer*, 47 (10): 3568-3575 (2006).
19. McCullough R. D., "The Chemistry of Conducting Polythiophenes", *Advanced Materials*, 10: 93-116 (1998).
20. Skothei, T. A., "Handbook of Conducting Polymers", *Marcel Dekker*, New York, (1998).
21. Nalwa, H. S., "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", *John Wiley and Sons*, Chichester, (1997).
22. Pauw, J., "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape", *Phillips Res Rep*, 13:1-9 (1958).
23. Salaneck, W. R., Friend, R. H., Bredas, J. L., "Electronic Structure of Conjugated Polymers: Consequences of Electron-Lattice Coupling", *Physics Reports*, 319: 231-251 (1999).
24. Tourillon, G., "Handbook of Conducting Polymers", *Marcel Dekker*, New York, 1: 293-350 (1986).
25. Tang, J., Kong, L., Zhang, J., Zhan, L., Zhan, H., Zhou, Y., Zhan, C., "Solvent-free, Oxidatively Prepared Polythiophene: High Specific Capacity as a Cathode Active Material for Lithium Batteries", *Reactive and Functional Polymers*, 68 (9):1408-1413 (2008).

26. Kovacic, P., McFarland, K. N., "Polymerization of Aromatic Nuclei. XIX. Polymerization of Thiophene by Aluminum Chloride", *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*, 17: 1963-1976 (1979).
27. Eyrik, M., "Poli(oksümetilen)/Politiyofen Kompozitlerin Elektoreolojik Özelliklerinin Araştırılması", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 24, 25 (2007).
28. Inoue, M. B., Velazquez, E. F., Inoue, M., "One-step Chemical Synthesis of Doped Polythiophene by Use of Copper(II) Perchlorate as an Oxidant", *Synthetic Metals*, 24 (3): 223-229 (1988).
29. Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacco, V., Bocchi, V., "Electron Paramagnetic Resonance and Conductivity of an Electrolytic Oxypyrrole [(Pyrrole Polymer) Black]", *C R Acad Sci Ser C*, 267:433-435 (1968).
30. Talu, M., Kabasakaloğlu, M., Yıldırım F., Sarı B., "Electrochemical Synthesis and Characterization of Homopolymers of Polyfuran and Polythiophene and Bipolymer Films Polyfuran/Polythiophen and Polythiophene/Polyfuran", *Applied Surface Science*, 181: 51-60 (2001).
31. Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., "Electrochemical Synthesis of Polythiophene on Nickel Coated Mild Steel and Corrosion Performance", *Applied Surface Science*, 239: 398-409 (2005).
32. Kabasakaloğlu, M., Kıyak, T., Toprak, H., Aksu, M. L., "Electrochemical Properties of Polythiophene Depending on Preparation Conditions", *Applied Surface Science*, 152 : 115-125 (1999).
33. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü "Bor Minerallerinin Tanımı ve Dünya Bor Rezervleri" <http://www.boren.gov.tr/expin.htm#rezerv> (2009)
34. Wacławska, I., "Thermal Decomposition of Borax", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 43 (1): 261-269 (1995).
35. Birlik, E., "Kırka Tinkalinin Özelliklerinin Belirlenmesi", *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 34-38 (1999).
36. Duff, A. W., "Viscosity of Polarized Dielectrics", *Phys. Rev.*, 23(4): 23-38 (1896).
37. Makela, K. K., "Characterization and Performance of Electrorheological Fluids Based on Pine Oils", *Vtt Publications*, Finlandiya, 335 (1999).
38. Winslow, W. M., "Method and Means for Translating Electrical Impulses Into Mechanical Force", *U.S. Pat.* 2417850 (1947).
39. Winslow, W. M., "Field Controlled Hydraulic Device", *U.S. Pat.* 2661596 (1953).

40. Winslow, W. M., "Field Responsive Force Transmitting Compositions", *U.S. Pat.* 3047507 (1962).
41. Winslow, W. M., "Induced Vibration of Suspensions", *Journal of Applied Physics*, 20 (12): 1137–1140 (1949).
42. Park, J. H., Park, O. O., "Electrorheology and Magnetorheology", *Korea-Australia Rheology Journal*, 13 (1): 13-17 (2001).
43. Xu, Y. Z., Liang, R., Hao, T., Zhang, Q. Z., Xu, Z. M., Chen, Y. H., "Design of High Performance Dry Electrorheological Fluid", *Proceedings of the International Conference on Electrorheological Fluids*, Carbondale, Illinois, USA, 129–141 (1991).
44. Weiss, K. D., Carlson, J. D., "Material Aspects of Electrorheological Systems", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 4: 13–35 (1993).
45. Deinega, Y. F., Vinogradov, G. V., "Electric Fields in the Rheology of Disperse Systems", *Rheol Acta*, 23:636–651(1984).
46. Stangroom, J. E., "Electrorheological Fluids", *Phys. Techn.*, 14(6): 290-296 (1983).
47. Xu, Y., Liang, R-F., "Electrorheological properties of semiconducting polymer-based suspensions", *Journal of Rheology*, 35 (7):1355-1373 (1991).
48. Yilmaz, H., Degirmenci, M., Unal, H. I., "Electrorheological properties of PMMA-*b*-PSt copolymer suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 293: 489-495 (2006).
49. Hao, T., "The Interfacial Polarization- Induced Electrorheological Effect", *Journal of Colloid And Interface Science*, 206: 240–246 (1998)
50. Weiss, K. D., Nixon, D. A., Carlson, J. D., Margida, A. J., "ER Fluid Inks: a Rainbow of Possibilities", *Polym. Preprints*, 35 (2): 325–326 (1994).
51. Kawai, A., Uchida, K., Kamiya, K., Gotoh, A., Yoda, S., Urabe, F., Ikazaki, F., "Effect of Dielectric Property of Hydrous Dispersoid on Electrorheology", *International Journal of Modern Physics B*, 10 (23-24): 2849-2855 (1996).
52. Ikazaki, F., Kawai, A., Uchida, K., Kawakami, T., Sakurai, K., Anzai, H., Asako, Y., "Mechanisms of Electrorheology: the Effect of the Dielectric Property", *J Phys D: App Phys*, 31: 336 (1998).
53. Hao, T., Y. Chen, H., Xu, Z. M., Xu, Y. Z., Huang, Y., "Percolation Transition in Electrorheological Fluids", *Chin. J. Polym. Sci.*, 12: 97-105 (1994).

54. Treasurer, U. Y., Filisko, F. E., Radzilowski, L. H., "Polyelectrolytes as Inclusions in Electrorheologically Active Materials: Effect of Chemical Characteristics on ER Activity", *Journal of Rheology*, 35 (6): 1051-1068 (1991).
55. Conrad, H., Sprecher, A. F., Choi, Y., Chen, Y., "The temperature dependence of the electrical properties and strength of electrorheological fluids", *Journal of Rheology*, 35 (7): 1393-1410 (1991).
56. Hao, T., "Electrorheological Fluids", *Adv. Mater.*, 13(24): 1847-1857 (2001).
57. Uejima, H., "Dielectric mechanism and rheological properties of electro-fluids", *Japanese Journal of Applied Physics*, 11: 319-326 (1972).
58. Papadopoulos, C. A., "Brakes and clutches using ER fluids", *Mechatronics*, 8: 719-726 (1998).
59. Choi, S. B., Cueong, C. C., Kim, G. W., "Feedback control of tension in a moving tape using an ER brake actuator", *Mechatronics*, 7: 53-66 (1999).
60. Park, W. C., Choi, S. B., Suh, M. S., "Material characteristics of an ER fluid and its influence on damping forces of a damper Part I: material characteristics", *Materials and Design*, 20: 317-323 (1999).
61. Dlodlo, Z. B., Brookfield, D. J., "Compensator-based position control of an electrorheological actuator", *Mechatronics*, 9: 895-917 (1999).
62. Nicholas, S. H., "Electro-rheological Fuel Injector", *US Patent*, 5019119, (1991).
63. Hao, T., "Electrorheological Suspensions", *Advances in Colloid and Interface Science*, 97:1-35 (2002).
64. Jia, W., Segal, E., Kornemadel, D., Lamhot, Y., Narkis, M., Siegmann, A., "Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization", *Synthetic Metals*, 128: 115-120 (2002).
65. Lu, J., Zhou, X., "A new approach of enhancing the shear stress of electrorheological fluids of montmorillonite nanocomposite by emulsion intercalation of poly-N-methaniline", *Journal of Colloidal Interface Science*, 273: 651-657 (2004).
66. Kim, J. W., Kim, S. G., Choi, H. J., "Synthesis and Electrorheological Characterization of Polyaniline and Na⁺-Montmorillonite Clay Nanocomposite", *International Journal of Modern Physics B*, 15 (6-7): 657-664 (2001).
67. Cowley, J. M., "Fresnel and Fraunhofer diffraction", *Diffraction Physics (Third Edition)*, 3-24 (1995).

68. Gök, A., Omastava, M., Yavuz, A. G., "Synthesis and Characterization of Polythiophenes Prepared in the Presence of Surfactants", *Synthetic Metals*, 157: 23-29 (2007).
69. Mark, J. E., "Polymer Data Handbook", *Oxford University Press, Inc.*, 853-856 (1999).
70. Sari, B., Talu, M., Yildirim F., Balci, E. F., "Synthesis and Charecterization of Polyurethane/Polythiophene Conducting Copolymer by Electrochemical method", *Applied Surface Science*, 205: 27-38 (2003).
71. Rao, C. N. R., "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", *Academic Press*, New York, 683 (1963).
72. Park, E. H., Jeong, S. U., Jung, U. H., Kim, S. H., Lee, J., Nam, S. W., Lim, T. H., Park, Y. J., Yu, Y. H., "Recycling of Sodium Metaborate to Borax" *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 2982-2987 (2007).
73. Weir, C.E., "Infrared Spectra of the Hydrated Borates", *Journal of Research of the National Bureau of Standards–A. Physics and Chemistry*, 70A (391): 153-164 (1966).
74. Wacławska, I., "Thermal Decomposition of Borax", *Journal of Thermal Analysis*, 43: 261-269 (1995).
75. Zhu, Y., Xu, S., Jiang, L., Pan, K., Dan, Y., "Synthesis and Charactarization of Polythiophene/Titanium Dioxide Composites", *Reactive and Functional Polymers*, 68: 1492-1498 (2008).
76. Ballav, N., Biswas, M., "Conducting Composites of Polythiophene and Polyfuran with Acetylene Black", *Polymer International*, 54 (4): 725-729 (2005).
77. Li, Y., Y., Vamvounis, G., Holdcroft, S., "Tuning Optical Properties and Enhancing Solid-State Emission Efficiency of Poly(thiophene)s: A Post-Functionalization Approach", *Macromolecules*, 35: 6900-6906 (2002).
78. Ballav, N., Biswas, M., "A Conducting Nanocomposite via Intercalative Polymerisation of Thiophene in Montmorillonite Clay", *Synthetic Metals*, 142: 309-315 (2004).
79. Road, A., "Magnetic Susceptibility Balance; Instruction Manual", Christian Scientific Equipment Ltd.: *East Gateshead Industrial Estate*, U.K., 6232: 8(1993).
80. Chen, K. H., Yang, S. M., "Synthesis of Epoxy-Montmorillonite Nanocomposite", *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 414-421 (2002).

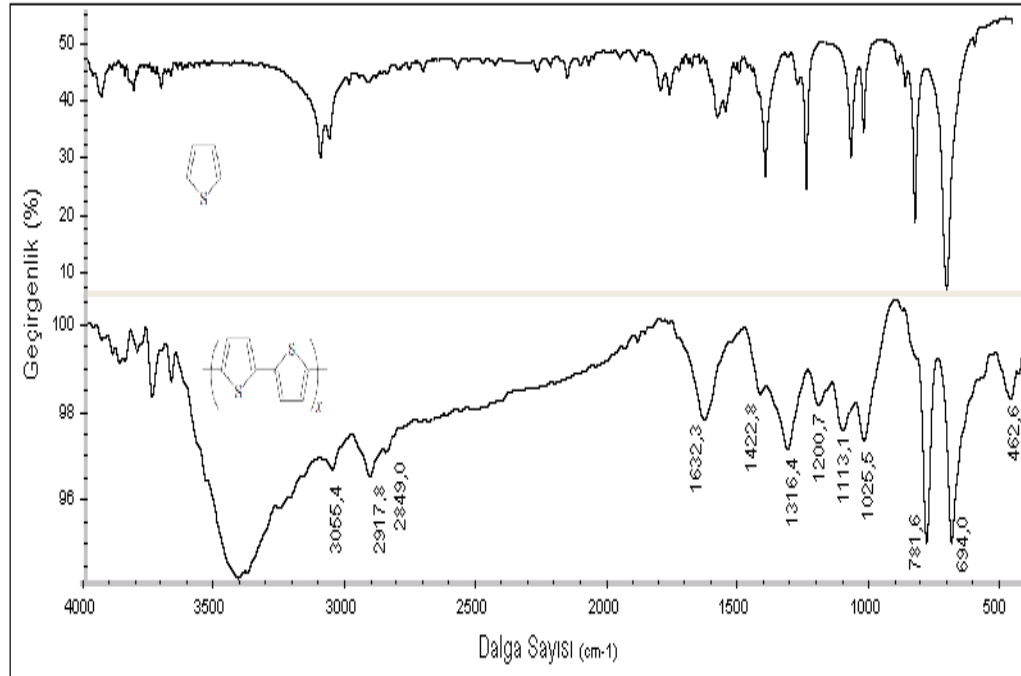
81. Eraldemir, O., Sari, B., Gok, A., Unal, H. I., "Synthesis and Characterization of Polyindole/Poly(vinylacetate) Conducting Composites", *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45: 205-211 (2008).
82. Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H., Kurauchi, T., "Electro-rheological properties of suspension of carbonaceous particles", *Journal of Material Science Letters*, 14: 623-625 (1995).
83. German, R. M., "Powder Metallurgy Science", *Material Powder Industries Federation*, Princeton, 28 (1994).
84. Lu, J., Zhou, X., "A new approach of enhancing the shear stress of electrorheological fluids of montmorillonite nanocomposite by emulsion intercalation of poly-N-methaniline", *Journal of Colloidal Interface Science*, 273: 651-657 (2004).
85. Yükselen, Y., Kaya, A., "Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions" *Water, Air, and Soil Pollution*, 145: 155-168 (2003).
86. B. J. Kirby and E. F. Hasselbrink, "Zeta potential of microfluidic substrates" *Electrophoresis*, 25: 203-213 (2004).
87. Cooper, W. D., Durno, A. E., "Temperature dependence of electrokinetic phenomena: Electrophoresis of Graphon and electro-osmosis at the Pyrex/aqueous electrolyte interface", *Colloid & Polymer Sci.*, 256, 991-994 (1978).
88. Lengalova, A., Pavlinek, V., Saha, P., Quadrat, O., Stejskal, J., "The effect of dispersed particle size and shape on the electrorheological behaviour of suspensions", *Coll. and Surfaces*, 227: 1-8 (2003).
89. Yin, J. B., Zhao, X. P., "Electrorheological Fluids Based on Glycerol-Activated Titania Gel Particles And Silicone Oil With High Yield Strength", *Journal of Colloid and Interface Science*, 257: 228-236 (2003).
90. Klingenberg, D. J., Zukoski, C. F., "Studies on the steady-shear behavior of electrorheological suspensions", *Langmuir*, 6: 15-24 (1990).
91. Wilsow, W. M., "Field response Force Transmitting Compositions", *U.S. Pat.* 3047507 (1962).
92. Wilsow, W. M., "Field Controlled Hydraulic Device", *U.S. Pat.* 2661596 (1953).
93. Choi, H. J., Kim, T. W., Cho, M. S., Kim, S. G., Jhon, M. S., "Electrorheological Characterization of Polyaniline Dispersions", *Eur. Polym. J.*, 33: 699-703 (1997).

94. Yilmaz, H., Unal, H. I., Yavuz, M., “An Investigation of Electrorheological Properties of Calcium Carbonate Suspensions in Silicone Oil”, *Colloid Journal*, 67 (2): 268-273 (2005).
95. Parthasarathy, M., Klingenberg, D. J., “Electrorheology: Mechanisms and models”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 17 (2): 57-103 (1996).
96. Conrad, H., Chen, Y., “Progress in electrorheology”, *Plenum Press*, New York, 55 (1970).
97. Davis, L. C., “Finite-element analysis of particle-particle forces in electrorheological fluids”, *Applied Physics Letters*, 60: 319-321 (1992).
98. Erol, Ö., “Poliindol/Montmorillonite Nanokompozit Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektroeolojik özelliklerin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 97,98 Ankara (2008).
99. Eyrik., M., Yavuz, M., Ünal, H.İ., Sarı, B., “Investigation of Electrorheological Properties and Creep Behavior of Poly(oxymethylene)/Polythiophene Composites” *Polymer Composites*, 30(9), 1345-1352 (2009).
100. Klass, D. L., Martinek, T. W., “Electroviscous Fluids. I. Rheological Properties”, *Journal of Applied Physics*, 38: 67 (1967).
101. Klass, D. L., Martinek, T. W., “Electroviscous Fluids. II. Electrical Properties”, *Journal of Applied Physics*, 38: 75 (1967).
102. Treasurer, U. Y., Filisko, F. E., Radzilowski, L. H., “Polyelectrolytes as inclusions in electrorheologically active materials: Effect of chemical characteristics on ER activity”, *Journal of Rheology*, 35 (6): 1051-1068 (1991).
103. Conrad, H., Sprecher, A. F., Choi, Y., Chen, Y., “The temperature dependence of the electrical properties and strength of electrorheological fluids”, *Journal of Rheology*, 35 (7): 1393-1410 (1991).
104. Arinstein, A., Burman, M., Gendelman, O., and Zussman, E., “Effect of Supramolecular Structure on Polymer Nanofibre Elasticity”, *Nature Nanotechnology*, 2: 59–62 (2007).
105. Karagöllu, O., “Politiyofen ve Politiyofen-Kopolimer Sisteminin Elektroeolojik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (2008).
106. Ergin, T., “Otomotiv amortisörlerinin etkinlik ve sönümleme kabiliyetlerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 56 (2006).

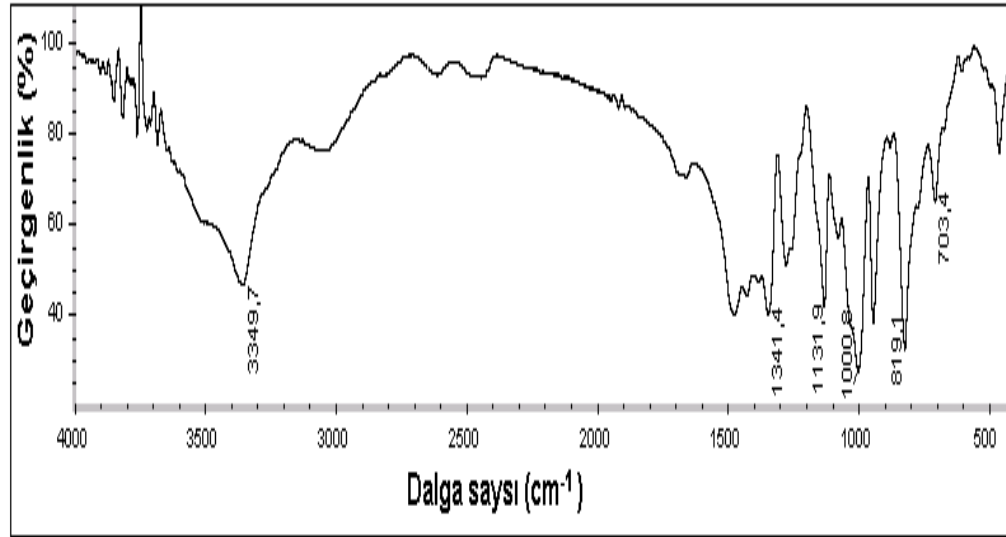
107. Akovalı, G., “Temel ve Uygulamalı Polimer”, *Tumka*, Ankara 300-315 (1984).
108. Li, W. H., Du, H., Chen, G., Yeo, S. H., “Experimental investigation of creep and recovery behaviors of magnetorheological fluids”, *Materials Science and Engineering A*, 333: 368-376 (2002).
109. Cho, M. S., Lee, C. H., Kim, J. W., Suh, K. D., “Linear viscoelasticity semiconducting polyaniline based electrorheological suspensions”, *Journal of Material Science*, 39 (4): 1377-1382 (2004).

EKLER

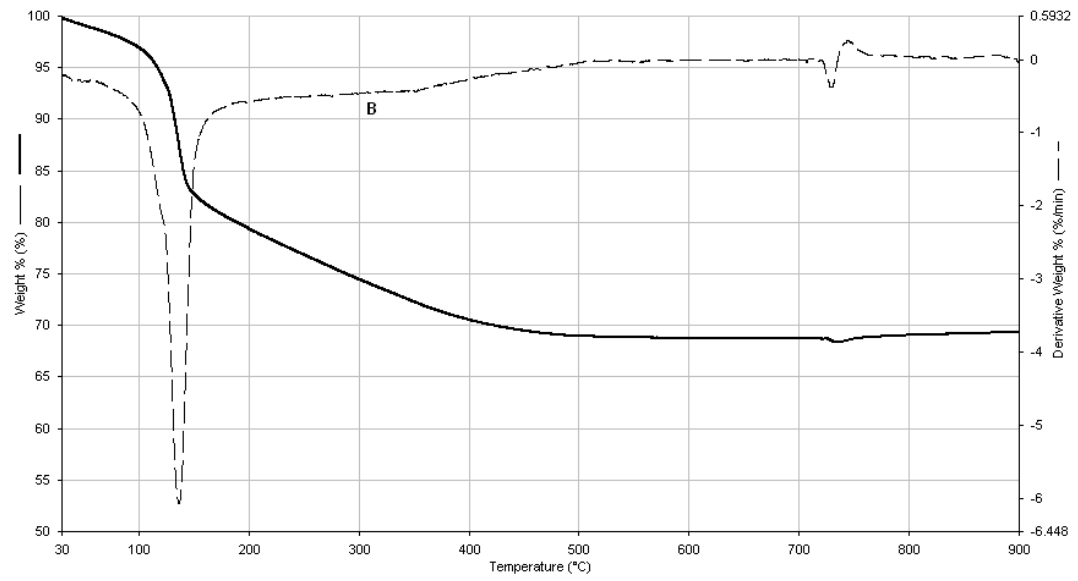
EK- 1 Tiyofen ve PT'nin FTIR spektrumu



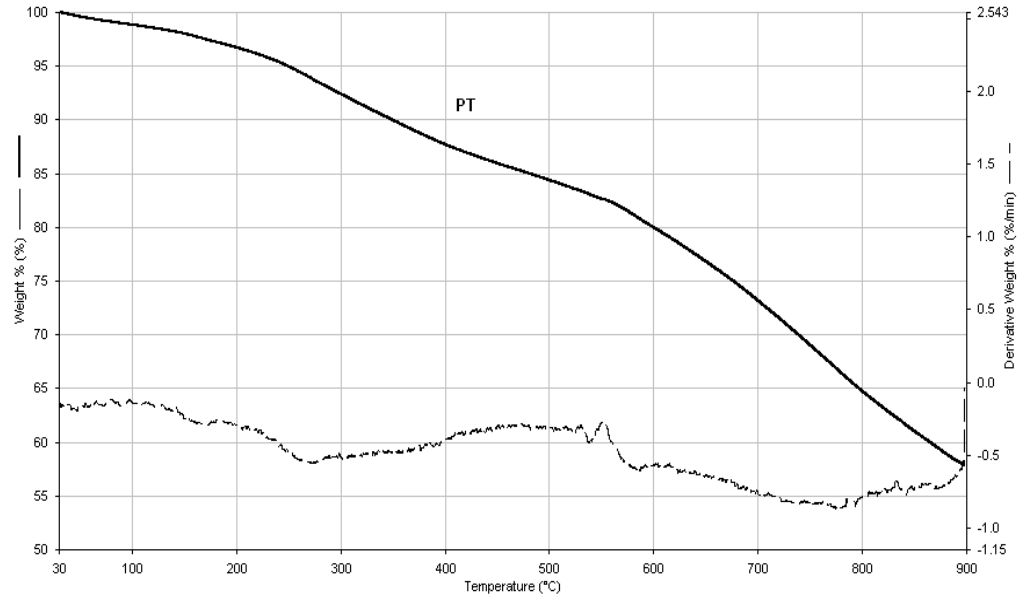
EK- 2 Boraks'ın FTIR Spektrumu



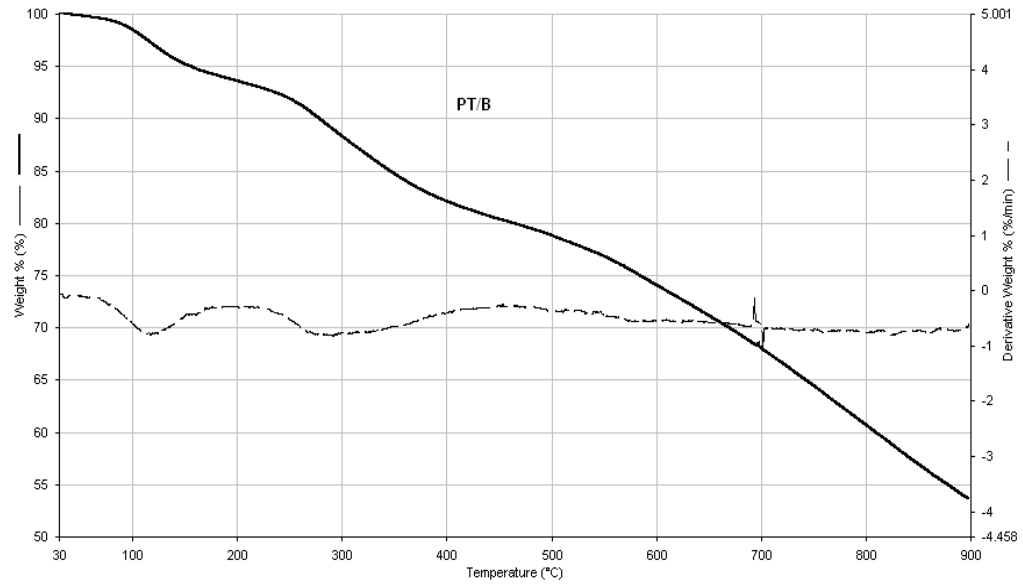
EK- 3 Boraks ait TGA eğrisi



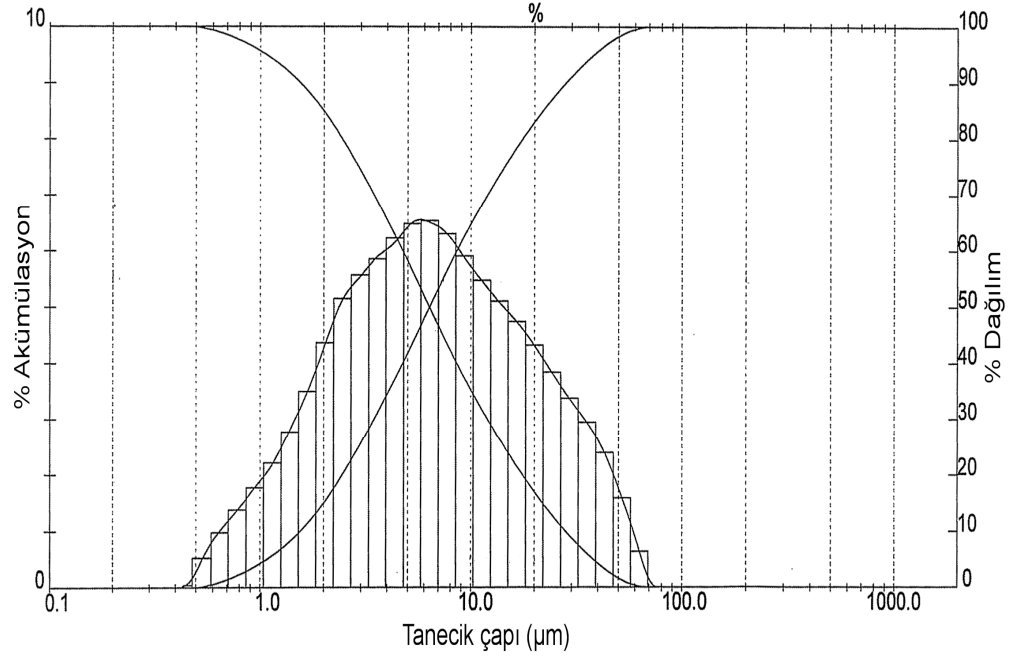
EK- 4 PT'ye ait TGA eğrisi



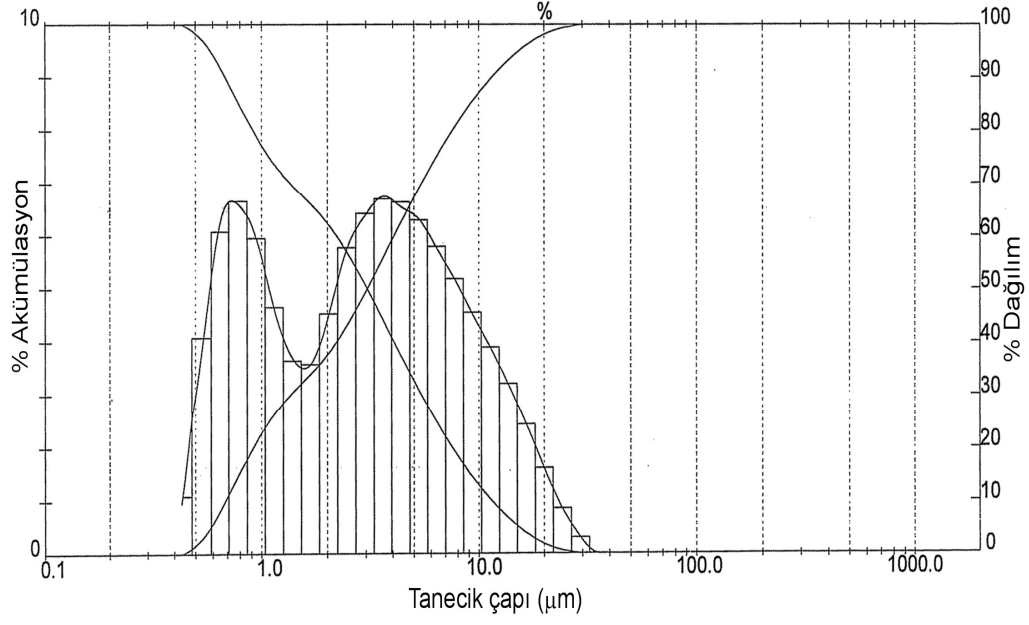
EK- 5 PT/Boraks kompozitin TGA eğrisi



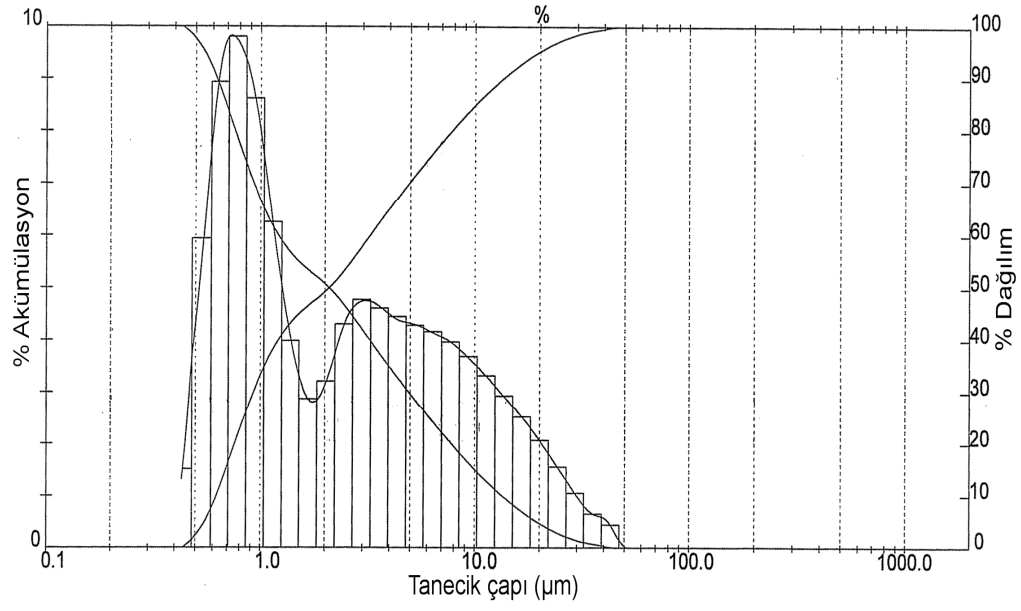
EK- 6 Boraks'ın tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı



EK- 7 PT'nin tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı



EK- 8 PT/boraks'ın tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Gümüş, Ömer Yunus
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 17.06.1985- Dört Yol
T.C. No : 189 688 169 84
Medeni hali : Bekar
e-mail : oygumus@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2007
Lise	Sami Yangın Anadolu Lisesi – Kayseri	2003

Yabancı Dil

İngilizce