

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI BİYOBOZUNUR POLİMERLERİN MODİFİKASYONU,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet ÇABUK

Danışman: Doç. Dr. Mustafa YAVUZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2012**

TEZ ONAYI

Mehmet ÇABUK tarafından hazırlanan “**Bazı Biyobozunur Polimerlerin Modifikasyonu, Karakterizasyonu ve Elektoreolojik Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Mustafa YAVUZ
(Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya)

(İmza)

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Halil İbrahim Ünal
(Gazi Üniversitesi, Kimya)

(İmza)

Prof. Dr.
(Üniversite Adı, Anabilim Dalı)

(İmza)

Unvan, Adı ve Soyadı
(Üniversite Adı, Anabilim Dalı)

(İmza)

Unvan, Adı ve Soyadı
(Üniversite Adı, Anabilim Dalı)

(İmza)

Unvan, Adı ve Soyadı
(Üniversite Adı, Anabilim Dalı)

(İmza)

Unvan, Adı ve SOYADI

Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Kopolimerler ve Türleri	3
2.2. Aşı Kopolimerler.....	5
2.3. Doğal Biyobozunur Polimerler ve Kitosan	7
2.3.1. Kitosanın kullanım şekilleri	12
2.4. İletken Polimerler.....	13
2.4.1. İletken polimerlerin yapısı	16
2.4.2. Polimerlerde iyonik iletkenlik.....	17
2.4.3. Polimerlerde elektronik iletkenlik.....	19
2.4.4. İletken polimerlerde doping işlemi	19
2.4.5. İletken polimerlerin sentezi.....	23
2.4.5.1. Kimyasal polimerleşme yöntemi	23
2.5. Koloidal Sistemler.....	24
2.5.1. Koloidal kararlılık ve kararsızlık	24
2.5.2. Süspansiyonda taneciklere etki eden kuvvetler.....	27
2.6. Elektrokinetik Özellikler	31
2.6.2. Zeta potansiyelin hesaplanması	32
2.6.3. Zeta potansiyelini etkileyen faktörler.....	35
2.6.3.1. pH etkisi	35
2.6.3.2. Potansiyel tayin edici iyonlar, PTİ.....	36
2.6.3.3. Etkisiz iyonlar	36
2.6.3.4. Özel olarak adsorplanmış iyonlar.....	37
2.7. Elektroeoloji ve Elektroeolojik Akışkanlar	38

2.7.1. ERA'ların reolojisi	39
2.7.1.1. Newtonian akışlar.....	41
2.7.1.2. Newtonian olmayan akışlar.....	42
2.7.2. ERA'larda yapı oluşumu.....	43
2.7.3. ER davranışı etkileyen parametreler	45
2.7.4. Sürünme testleri	49
2.7.5. ERA'ların kullanıldığı yerler	49
3. MATERYAL VE YÖNTEM	50
3.1. Materyal	50
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	50
3.1.2. Karakterizasyonda kullanılan aletler, cihazlar ve teknikler	51
3.1.2.1. Vakum etüvü	51
3.1.2.2. Öğütme işlemi	51
3.1.2.3. Tanecik boyutu ölçümleri	51
3.1.2.4. Dijital kumpas	51
3.1.2.5. Görünür yoğunluk ölçümleri.....	51
3.1.2.6. Dielektrik sabiti ölçümleri.....	52
3.1.2.7. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümü	52
3.1.2.8. Çözünürlük testi	53
3.1.2.9. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR).....	54
3.1.2.10. Nükleer magnetik rezonans spektrometresi (¹ H NMR)	55
3.1.2.11. UV visible spektrofotometresi (UV/Vis)	55
3.1.2.12. Termal gravimetrik analiz (TGA)	55
3.1.2.13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	55
3.1.2.14. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	55
3.1.2.15. Elektrokinetik ölçümler.....	56
3.1.2.16. Süspansiyonların hazırlanması.....	57
3.1.2.17. Çökelmemeye kararlılığı tayini	57
3.1.2.18. Elektroeometre ile yapılan ölçümler.....	58
3.1.2.19. Sürünme-geri kazanım ölçümleri.....	58
3.2. Yöntem.....	59
3.2.1. Polianilin (PAni) sentezi	59
3.2.2. Polipirrol (PPy) sentezi	59
3.2.3. Politiyofen (PT) sentezi.....	60

3.2.4. Polianilin-aşı-kitosan (PAni-g-CS) kopolimer sentezi.....	61
3.2.5. Polipirol-aşı-kitosan (PPy-g-CS) kopolimer sentezi.....	62
3.2.6. Politiyofen-aşı-kitosan (PT-g-CS) kopolimer sentezi.....	63
3.2.7. Aşılama veriminin hesaplanması, (%)	64
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	66
4.1. FTIR Analizi Sonuçları.....	66
4.2. ¹ H NMR Analizi Sonuçları	72
4.3. UV Analizi Sonuçları.....	75
4.4. Termal Analiz (TGA) Sonuçları	78
4.5. SEM Analizi Sonuçları	82
4.6. TEM Analizi Sonuçları	86
4.7. Sentezlenen Polimerlerin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Hesaplanması.....	87
4.8. Polimer/SO Süspansiyonlarının Çökelmeme Kararlılıkları	89
4.9. Elektrokinetik Ölçüm Sonuçları.....	91
4.9.1. pH üzerine zamanın etkisi.....	91
4.9.2. Zeta potansiyeli üzerine pH etkisi ve pH _{IEP} 'nin belirlenmesi.....	93
4.9.3. Farklı değerlikli tuzların zeta potansiyeline etkisi	96
4.9.4. Zeta potansiyeli üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi.....	99
4.9.5. Zeta potansiyeli üzerine Sıcaklığın etkisi	101
4.9.6. Susuz (apolar) ortamda zeta potansiyeli	103
4.10. Elektroeolojik Özelliklerin İncelenmesi	104
4.10.1. Yüzey aktif madde ilavesi ve dedop işleminin viskozite üzerine etkisi.....	104
4.10.2. ER veriminin hesaplanması	109
4.10.3. Elektrik alan kuvveti ve tanecik hacim kesrinin viskozite üzerine etkisi	111
4.10.4. Elektrik alan kuvveti ve tanecik hacim kesrinin kayma gerilimi üzerine etkisi	116
4.10.5. Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi	122
4.10.6. Sıcaklığın süspansiyonların kayma gerilimine etkisi.....	128
4.10.7. Elastik modül üzerine frekansın etkisi	130
4.10.8. Sürünme – geri kazanım deneyleri.....	136
5. SONUÇ	142
6. KAYNAKLAR	145
ÖZGEÇMİŞ	154

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI BİYOBOZUNUR POLİMERLERİN MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet ÇABUK

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa YAVUZ

Bu çalışmada; polianilin, politiyofen ve polipirol iletken homopolimerlerinin doğal biyobozunur polimer olan kitosan ile aşı kopolimerlerinin sentezi hedeflenmiştir. Bu işlem, asidik ortamda yükseltgen tuzlar kullanılarak monomerlerin radikalik katılma polimerizasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numunelerin karakterizasyon işlemleri; FTIR, ¹H NMR, UV/Vis, TGA, SEM ve TEM teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Karakterizasyon sonuçlarına göre aşı kopolimerler, iletken polimerlerin radikalik bir mekanizma yolu ile kitosan üzerindeki NH₂ grubuna bağlanması ile sentezlenmiştir. Kitosan üzerine aşı kopolimerizasyon sonucunda kopolimerlerin tanecik boyutlarında artış, yoğunluk değerlerinde azalma ve iletkenlik değerlerinde artış gözlenmiştir.

Süspansiyonun zeta potansiyeli üzerine pH, farklı değerlikli tuzlar, yüzey aktif maddeler ve sıcaklık etkileri incelenmiştir. Zeta potansiyeli değerlerinden polimerlerin koloidal kararlılık için olması beklenen aralıkta (+30mV≤ζ≤-30mV) olduğu görülmüştür. Süspansiyon ortamına farklı türlerin eklenmesi ile zeta potansiyeli değerleri farklı şekilde etkilenmiştir. Aşı kopolimerlerin sentezlenmesi ile zeta potansiyeli değerleri daha kararlı hale gelmiştir.

Farklı hacim kesirlerinde silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonların promoter, hacim kesri, elektrik alan, kayma hızı, kayma gerilimi, sıcaklık ve frekans gibi değişkenlere karşı ER davranışları belirlenmiştir. Ayrıca, süspansiyonlara elektrik alan varlığında ve yokluğunda sürünme testleri uygulanarak zaman içerisinde gösterdikleri deformasyonlar hesaplanmıştır.

Elektroreometre ile yapılan deneylerde, polimerlerin uygulanan dış elektrik alan kuvvetini algılayarak viskozitelerinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Polimerlerin ER verimi dedop işlemi ile yaklaşık 5 kat artmasına rağmen promoter ilavesi ile ER verimi artış göstermemiştir. Bu nedenle sentezlenen polimerler kuru ER malzeme

sınıfına dahil edilmiştir. Ayrıca, süspansiyonlara E uygulanması ile akma gerilimi (τ_y) değerlerinde Newtonian olmayan Bingham türü akışa uygun artışlar meydana gelmiştir. PPy/SO sisteminin $\tau_y = E^{1,87}$ ile teorik değere en yakın ER sistemi olduğu bulunmuştur. Sürünme-geri kazanım testlerinde, süspansiyonlar tersinir viskoelastik deformasyon göstermişlerdir. Bu sonuçlara göre, sentezlenen polimerlerin akıllı malzeme olarak endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İletken polimerler, kitosan, aşı kopolimerler, elektrokinetik özellikler, elektroeolojik akışkanlar, sürünme-geri kazanım.

2012, 155 sayfa

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

MODIFICATION, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF ELECTORHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOME BIODEGRADABLE POLYMERS

Mehmet ÇABUK

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa YAVUZ

In this work; the synthesis of graft copolymers of polyaniline, polythiophene and polypyrrole conducting homopolymers(CP) were aimed with chitosan (CS) which is biodegradable polymer. This step was achieved by radicalic polymerization of monomers using oxidative salts in acidic medium. The characterization studies of synthesized samples were performed by FTIR, ^1H NMR, UV/Vis, TGA, SEM and TEM techniques.

According to characterization results, graft copolymers were synthesized via to a radicalic mechanism of conducting polymers with bonding NH_2 group on CS. After the graft copolymerization on CS, it has been observed that an increase on the particle sizes and conductivities copolymers and a decrease on the densities of copolymers.

The effects of pH, different valence salts, surfactants and temperature on zeta potential were investigated. Zeta potential values of the polymers were observed to be expected range for colloidal stability ($+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$). The zeta potential values has affected with the addition of different species in suspension medium.

The effects of some parameters such as promoter, volume fraction, electric field, shear rate, shear stress, temperature and frequency on ER behaviors of suspensions prepared in silicone oil of different volume fractions were determined. Also, Creep tests were applied to suspension in the presence and absence of electric field and deformations observed in suspensions with time were calculated.

Experiments performed by electrorheometer showed that polymer's viscosity values increased with detecting of applied external electric field strength. Even ER yields of polymers increased roughly five times with dedoping process, it didn't change with addition of promoter. Therefore, synthesized polymers were classified as dry based ER materials. Also, increases in yield stress (τ_y) values of the suspensions with E

occured accordance with non-Newtonian Bingham type Flow. PPy/SO system was found to be close to the theoretical value with $\tau_y = E^{1,87}$. Creep-recovery tests were applied to all the suspensions and recoverable viscoelastic deformations determined. According to these results, the synthesized polymers can be classified as a smart material which is an important parameter for potential industrial applications.

Key Words: Conducting polymers, chitosan, graft copolymers, electrokinetic properties, electrorheological fluids, creep-recovery.

2012, 155 pages

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca iyi bir çalışma ortamı oluşturarak akademik anlamda yetişmemi sağlayan danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa YAVUZ'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, bana evim gibi hissettiğim Ankara'daki çalışma ortamını sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a teşekkür ederim.

Her durumda yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sayın Prof. Dr. Ayşegül UYGUN ve Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemedi her daim yanımda olan aileme ve eşime en derin sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bu tez çalışmasına verdikleri maddi destekten dolayı Süleyman Demirel Üniversitesi BAP'a teşekkür ederim (SDÜ-BAP: 2224-D-10).

Mehmet ÇABUK
ISPARTA, 2012

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. a) Kitin ve b) Kitosan molekülü.....	8
Şekil 2.2. A: Kitin, B ve C: farklı oranda asetil grubu içeren kitosan, D: %0 asetil grubu içeren kitosana ait ^{13}C NMR spektrumları	9
Şekil 2.3. İletken polimer yapısına örnekler	14
Şekil 2.4. İletkenlik cetveli	15
Şekil 2.5. Metaller ve polimerlerde iletkenliğin sıcaklık ile değişimi	17
Şekil 2.6. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) sulu NaCl çözeltisi, b) polimerde çözünmüş tuz.....	18
Şekil 2.7. Şematik band diyagramı	19
Şekil 2.8. Polipiroldeki yük dağılımı ve enerji bandlarının görünümü (Mcquade, 2000).....	20
Şekil 2.9. a) Bor katılmış p-tipi yarı iletken yapısı b) Fosfor katılmış n-tipi yarı iletken yapısı.....	21
Şekil 2.10. Emeraldin tuzunun dedoping işlemi	22
Şekil 2.11. Koloidal sistemlerde kararsızlığın şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.12. Tanecik-su Ara Yüzeyinde Varsayılan Tabakalar Modeli (a) Yüzeyden Uzaklığa Bağlı Olarak Yüzey ve Zeta Potansiyelleri (b). (α : Helmholtz tabakası; β : Hidrate katyon tabakası; ψ : Yüzey potansiyeli; ζ : Ölçülebilen potansiyel; $1/\kappa$: Debye mesafesi).....	28
Şekil 2.13. DVLO teorisine göre sistemin kararlılığına etki eden kuvvetler	29
Şekil 2.14. Tanecikler Arasındaki Uzaklığa Bağlı Olarak Etkileşim Enerji Diyagramları. (a) Düşük elektrolit derişimi, (b) Orta derişimde elektrolit varlığında, (c) Yüksek elektrolit derişimi (VR: itmeenerjisi; VA: çekim enerjisi).....	30
Şekil 2.15. Su ortamındaki bir katı taneciğin elektriksel çift tabaka yapısı ve zeta potansiyeli.....	33
Şekil 2.16. Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.....	32
Şekil 2.17. Zeta potansiyelinin pH ile değişiminin şematik gösterimi	36
Şekil 2.18. Yalıtkan yağ içerisinde dağılmış taneciklerin elektrik alan varlığında ve yokluğunda oluşan faz geçişlerinin şematik gösterilişi	38
Şekil 2.19. Viskozite olayı. f: sürtünme kuvveti, A:Yüzey alanı, u: bağıl hız, h: tabaka kalınlığı	40
Şekil 2.20. Newtonian akış için a) kayma gerilimi-kayma hızı, b) viskozite-kayma hızı grafikleri	42
Şekil 2.21. Newtonian olmayan akışta kayma hızı-kayma gerilimi ilişkisi.....	42

Şekil 2.22. İki paralel plaka arasındaki ERA'ya γ uygulandığında ERA'da gözlenen yapı değişimi	46
Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik gösterimi.....	53
Şekil 3.2. Süspansiyon içerisinde zamanla meydana gelen çökelmenin şematik gösterimi (ER akışkan: silikon yağı+polimer)	58
Şekil 4.1. CS polimerine ait FTIR spektrumu.....	67
Şekil 4.2. PANi homopolimerine ait FTIR spektrumu	67
Şekil 4.3. PANi-g-CS kopolimerine ait FTIR spektrumu.....	68
Şekil 4.4. PPy homopolimerine ait FTIR spektrumu	69
Şekil 4.5. PPy-g-CS kopolimerine ait FTIR spektrumu.....	69
Şekil 4.6. PT homopolimerine ait FTIR spektrumu.....	70
Şekil 4.7. PT-g-CS kopolimerine ait FTIR spektrumu	70
Şekil 4.8. CS homopolimerine ait ^1H NMR spektrumu, $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$ (90/10, V/V).....	73
Şekil 4.9. PANi-g-CS kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu, $\text{DMSO-d}_6/\text{CF}_3\text{COOH}$ (90/10, V/V)	74
Şekil 4.10. PT-g-CS kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu, $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ (90/10, V/V).....	75
Şekil 4.11. PANi-g-CS kopolimerine ait UV/Vis spektrumu	76
Şekil 4.12. PPy-g-CS kopolimerine ait UV/Vis spektrumu.....	76
Şekil 4.13. a)PT-g-CS kopolimerine ait UV/Vis spektrumu, b) kopolimerlerin bant aralığı değerleri.....	77
Şekil 4.14. CS, PANi ve PANi-g-CS'nin TGA diyagramı	79
Şekil 4.15. PPy ve PPy-g-CS'nin TGA diyagramı	80
Şekil 4.16. PT ve PT-g-CS'nin TGA diyagramı	81
Şekil 4.17. a) CS, b) PANi ve c) PANi-g-CS polimerlerine ait SEM resimleri	83
Şekil 4.18. a) PPy ve b) PPy-g-CS polimerlerine ait SEM resimleri.....	84
Şekil 4.19. a) PT ve b) PT-g-CS polimerlerine ait SEM resimleri	85
Şekil 4.20. Numunelere ait TEM mikrografı (a) CS, b) PANi-g-CS, c) PPy-g-CS, d) PT-g-CS)	86
Şekil 4.21. Çökelmeme kararlılığı üzerine dağılan faz türünün etkisi ($\phi = \%15$ (V/V), $T = 25^\circ\text{C}$).....	91
Şekil 4.22. pH üzerine zamanın etkisi ($\text{pH}_{\text{ortam}} = 3$, $c = 0,1\text{g/L}$).....	92
Şekil 4.23. pH üzerine zamanın etkisi ($\text{pH}_{\text{ortam}} = 6$, $c = 0,1\text{g/L}$).....	93
Şekil 4.24. pH üzerine zamanın etkisi ($\text{pH}_{\text{ortam}} = 9$, $c = 0,1\text{g/L}$).....	93

Şekil 4.25. Zeta potansiyeline pH'nın etkisi (1×10^{-3} M NaCl çözeltisi içinde $c = 0,1 \text{ g/L}$)	94
Şekil 4.26. Çift değerlikli (1×10^{-3} M BaCl_2) katyonik tuzun zeta potansiyeli üzerine etkisi ($c = 0,1 \text{ g/L}$)	97
Şekil 4.27. Üç değerlikli (1×10^{-3} M AlCl_3) katyonik tuzun zeta potansiyeli üzerine etkisi ($c = 0,1 \text{ g/L}$)	98
Şekil 4.28. Çift değerlikli (1×10^{-3} M Na_2SO_4) anyonik tuzun zeta potansiyeli üzerine etkisi ($c = 0,1 \text{ g/L}$)	99
Şekil 4.29. Katyonik CTAB yüzey aktif maddesinin zeta potansiyeli üzerine etkisi ($c = 0,1 \text{ g/L}$)	100
Şekil 4.30. Anyonik SDS yüzey aktif maddesinin zeta potansiyeli üzerine etkisi ($c = 0,1 \text{ g/L}$)	100
Şekil 4.31. İyonik olmayan Triton-X yüzey aktif maddesinin zeta potansiyeli üzerine etkisi ($c = 0,1 \text{ g/L}$)	101
Şekil 4.32. polimerlerin zeta potansiyelinin sıcaklık ile değişimi ($c = 0,1 \text{ g/L}$)	102
Şekil 4.33. SO ($\eta=5\text{cSt}$) içerisindeki numunelerin zeta potansiyeli ($c = 0,1 \text{ g/L}$) ...	104
Şekil 4.34. CS polimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	105
Şekil 4.35. PT homopolimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	105
Şekil 4.36. PT-g-CS kopolimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	106
Şekil 4.37. PPy homopolimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	106
Şekil 4.38. PPy-g-CS kopolimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	107
Şekil 4.39. PANi homopolimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	107
Şekil 4.40. a) PANi-g-CS kopolimerinin farklı işlemler sonunda, b) bütün polimerlerin DD işlemi sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	108
Şekil 4.41. ER verimi üzerine tanecik hacim kesrinin etkisi. $E = 0$ ve 3 kV/mm , $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	110
Şekil 4.42. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: CS, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	112
Şekil 4.43. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PANi, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	113

Şekil 4.44. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PAni-g-CS, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	114
Şekil 4.45. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PPy, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	114
Şekil 4.46. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PPy-g-CS, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	115
Şekil 4.47. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PT, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	115
Şekil 4.48. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PT-g-CS, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	116
Şekil 4.49. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: CS, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	119
Şekil 4.50. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PAni, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	119
Şekil 4.51. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PAni-g-CS, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	120
Şekil 4.52. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PPy, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	120
Şekil 4.53. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PPy-g-CS, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	121
Şekil 4.54. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PT, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	121
Şekil 4.55. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PT-g-CS, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	122
Şekil 4.56. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: CS/SO, $\phi = \%15 \text{ (V/V)}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	123
Şekil 4.57. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PAni/SO, $\phi = \%15 \text{ (V/V)}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	123
Şekil 4.58. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PAni-g-CS/SO, $\phi = \%15 \text{ (V/V)}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	124
Şekil 4.59. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PPy/SO, $\phi = \%15 \text{ (V/V)}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	124
Şekil 4.60. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune PPy-g-CS/SO, $\phi = \%15 \text{ (V/V)}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	125
Şekil 4.61. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PT/SO, $\phi = \%15 \text{ (V/V)}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	125
Şekil 4.62. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PT-g-CS/SO, $\phi = \%15 \text{ (V/V)}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	126

Şekil 4.63. Akma veriminin E ile değişimi. $\phi = \%15$ (V/V), $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	128
Şekil 4.64. Numunelerin kayma gerilimlerinin sıcaklıkla değişimi. $\phi = \%15$ (V/V), $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $E = 1,5 \text{ kV/mm}$	130
Şekil 4.65. PAni-g-CS kopolimerine ait τ - G' grafiği, $E = 0-3 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	131
Şekil 4.66. CS homopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	132
Şekil 4.67. PAni homopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	133
Şekil 4.68. PAni-g-CS kopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	133
Şekil 4.69. PPy homopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	134
Şekil 4.70. PPy-g-CS kopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	134
Şekil 4.71. PT homopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	135
Şekil 4.72. PT-g-CS kopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	135
Şekil 4.73. Kopolimer yapısına ait G' ve G'' değerlerinin frekans ile değişimi. $E = 3 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	136
Şekil 4.74. Polimerlerde gözlenen tipik bir sürünme-yenilenme profili eğrisi.....	137
Şekil 4.75. Polimer/SO süspansiyonları için gerinimin zaman ile değişimi, $E = 0 \text{ kV/mm}$, $\tau = 20 \text{ Pa}$ (ilk 30 s), $\tau = 0 \text{ Pa}$ (30. s sonrası), $\phi =$ $\%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	140
Şekil 4.76. Polimer/SO süspansiyonları için gerinimin zaman ile değişimi, $E = 1 \text{ kV/mm}$, $\tau = 20 \text{ Pa}$ (ilk 30 s), $\tau = 0 \text{ Pa}$ (30. s sonrası), $\phi =$ $\%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	140
Şekil 4.77. Polimer/SO süspansiyonları için gerinimin zaman ile değişimi, $E = 3 \text{ kV/mm}$, $\tau = 20 \text{ Pa}$ (ilk 30 s), $\tau = 0 \text{ Pa}$ (30. s sonrası), $\phi =$ $\%15$ (V/V), $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	141

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kitin ve kitosana ait ^{13}C NMR değerleri (ppm); A: kitin, B ve C: farklı oranda asetil grubu içeren kitosan, D: %0 asetil grubu içeren kitosan	10
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler ve üretici firmaları	50
Çizelge 3.2. Sentezlenen polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri (25 °C).....	54
Çizelge 3.3. Karakterizasyon işleminde kullanılan cihazlar ve kullanıldığı yerlerin listesi.....	56
Çizelge 3.4. Kopolimer sentezinden elde edilen veriler	64
Çizelge 4.1. Sentezlenen polimerlere ait FTIR spektrumu verileri (dalga sayısı, cm^{-1})	71
Çizelge 4.2. Sentezlenen polimerlere ait termal analiz sonuçları	82
Çizelge 4.3. Sentezlenen polimerlerin hesaplanan bazı fiziksel değerleri	88
Çizelge 4.4. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi ve pH_{IEP} değerleri($1 \times 10^{-3}\text{M}$ NaCl çözeltisi).....	96
Çizelge 4.5. PAni-g-CS kopolimeri için farklı E ve ϕ değerlerinde polarizasyon modeli eşitliğine göre teorik ve deneysel kayma gerilimi değerleri	118
Çizelge 4.6. Polimer/SO süspansiyonlarına ait akma verimi değerleri.....	127
Çizelge 4.7. Polimerlerin doğrusal bölgedeki τ değerleri	131
Çizelge 4.8. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testine göre % geri kazanılan gerinim (GKG) sonuçları	139

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$^{\circ}\text{C}$	Derece Celcius
$\text{\AA}$	Angstrom
τ	Kayma gerilimi
τ_y	Akma verimi (Yield stress)
$\dot{\gamma}$	Kayma hızı
γ	Gerinim
ζ	Zeta potansiyeli
ϵ	Dielektrik sabiti
S	Siemens
η	Viskozite
η_E	Elektrik alan viskozitesi
C	Kapasitans
f	Frekans
ac	Alternatif akım
dc	Doğru akım
T	Sıcaklık
t	Zaman
G'	Elastik modülü
G''	Viskoz modülü
ρ	Yoğunluk
σ	İletkenlik
F_p	Polarizasyon kuvveti
φ	Hacim kesri
Pa s	Paskal saniye
mV	Mili Volt
V/V	Hacim/Hacim
n	mol
δ	Kısmen çözünür
+	Çözünür
-	Çözünmez

%G	Aşılanma yüzdesi
%E	Aşılanma verimi
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DA	Deasetilasyon
EÇT	Elektriksel çift tabaka
ÇKO	Çökelmeme kararlılığı oranı
<i>E</i>	Elektrik alan kuvveti
ER	Elektroreoloji
ERA	Elektroreolojik akışkanlar
DMSO	Dimetil sülfoksit
CTAB	Setiltrimetilamonyumbromür
YAM	Yüzey aktif madde
SO	Silikon yağı
IEP	İzoelektrik nokta
SDS	Sodyumdodesilsülfat
T-X	Triton-X
CS	Kitosan
PAni	Polianilin
PAni-g-CS	Polianilin aşısı kitosan kopolimeri
PPy	Polipirol
PPy-g-CS	Polipirol aşısı kitosan kopolimeri
PT	Politiyofen
PT-g-CS	Politiyofen aşısı kitosan kopolimeri
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV/Vis	Görünür bölge spektrofotometresi
TEM	Geçirmeli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışınları difraktometresi
GL	Gliserin
NMP	N-metil pirolidon
DD	Dedop

1. GİRİŞ

Polimer, en küçük yapı taşının kendini sürekli olarak belirli bir geometrik şekil içerisinde tekrarlamasıyla oluşan makromoleküle denir. Monomer ise bünyesinde en az bir tane çift bağ veya fonksiyonel grup bulunduran ve polimerleşmeye yatkın olan en küçük organik molekül olarak tanımlanabilir. Polimerlerin oluşumuna tekrarlanan birimin yapısı ve konumu, başlatıcı ve yavaşlatıcı türü gibi önemli ölçüde etki eden faktörler bulunmaktadır. Bu faktörleri suni olarak kontrol etmek ve polimeri istenilen özelliğe göre sentezlemek mümkündür.

Polimerlerin iletken olabilme özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte, bu alandaki araştırmalar hızla artmıştır. Günümüzde, konjuge π bağlarına sahip olan anilin, pirol, furan, tiyofen, inden, indol ve azulen gibi hetero halkalı organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler sentezlenmiş, özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kopolimer, kompozit ve blendleri hazırlanmış ve çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanılmıştır. Çünkü bunlar hem iletken hem de nötr durumlarda yüksek çevresel ve termal kararlılık göstermektedirler. İletken polimerlerle ilgili yapılan çalışmalar iletken polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, işlenebilme kolaylıklarının ve iletkenliklerinin arttırılabilmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi konularında yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar ışığında iletken polimerler pek çok yerde kullanılmaktadır (Nie et al., 2007).

Günümüzde doğal polimerlerin bir kısmı (kitosan, selüloz, nişasta vb.) hem malzeme bilimi hem de biyoteknoloji alanında modifiye edilerek (kompozit hazırlama, aşı polimerizasyon, kimyasal oksidasyon vb.) istenilen kapasite ve hızlarda üretilmektedir (Kurita, 2001). Bu polimerlerin en önemli dezavantajları, işlenmelerindeki zorluklar, kaynağa göre özelliklerinin önemli ölçüde değişmesi ve çoğu uygulama için fiziksel, mekanik ve kimyasal dayanımlarının yetersiz olmasıdır. Bu nedenle doğal polimerler ya doğrudan ya da çeşitli ajanlarla modifiye edilerek son ürün haline getirilebilir.

Zeta potansiyeli (ζ), koloidal sistemin kararlılığını belirleyen bir parametredir. Eğer süspansiyon içerisindeki taneciklerin hepsi büyük negatif ya da pozitif zeta potansiyeli değerine sahip ise tanecikler birbirlerini iterek bir araya gelemmez. Kararlı (pH değişikliklerine daha az duyarlı) ve kararsız (pH değişikliklerine daha çok duyarlı) süspansiyonu birbirinden ayıran zeta potansiyeli değerinin $-30 \leq \zeta \leq +30$ mV aralığında olmasının tercih edildiği rapor edilmiştir (Reghan et al., 2003).

Elektroreoloji (ER), elektrik alan kuvveti etkisi altında bir akışkanın, akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği bilim dalıdır. Elektroreolojik akışkanlar (ERA) ise yarı iletken bir malzemeden hazırlanan taneciklerin ya da yarı iletken sıvı kristal bir malzemenin yalıtkan bir sıvı ortamda dağıtılması ile elde edilirler. ERA'lar, çeşitli endüstriyel alanlarda elektrik ve mekanik ara birimlerde giderek artan bir ilgiye sahiptirler (Hao, 2002).

Bu tez çalışmasında, iletken özellikteki homopolimerlerin (polianilin, politiyofen ve polipirrol) biyobozunur kitosan polimeri üzerindeki aktif merkezlere bağlanması ile hem iletken hem de biyobozunur kopolimerlerin sentezi hedeflendi. Sentezlenen kopolimerlerin yanında ayrıca iletken özellikteki homopolimerler de sentezlenerek elde edilen bulgular karşılaştırmalı olarak sunuldu. Sentezlenen kopolimerlerin yapılarının aydınlatılmasında FTIR, ^1H NMR, UV/Vis, TGA, SEM ve TEM analiz tekniklerinden yararlanıldı. Sentezlenen polimerlerin aşılama verimi, aşılama yüzdesi ve bazı fiziksel özellikleri belirlendi. Farklı çözücüler kullanılarak polimerlerin çözünürlükleri test edildi. Kitosana iletken polimer aşılama ile biyobozunur iletken malzeme sentezi yanında, aynı zamanda yoğunlukların azalması sonucu çökelmeme kararlılığının iyileştirilmesi sağlandı. Modifiye edilen kopolimerlerin polar ve apolar ortamlardaki elektrokinetik özellikleri, zeta potansiyelleri incelenerek araştırıldı. Zeta potansiyeli üzerine yüzey aktif madde, tuz ve sıcaklığın etkileri belirlendi. Yalıtkan silikon yağı içerisinde farklı hacim kesirlerinde süspansiyonları hazırlanarak ER davranışları belirlendi ve ER aktiviteleri üzerine promotör, hacim kesri, elektrik alan kuvveti (E), kayma hızı, kayma gerilimi, sıcaklık ve frekans gibi parametrelerin etkisi incelendi. Ayrıca, süspansiyonlara elektrik alan varlığında ve yokluğunda sürünme testleri uygulanarak zaman içerisinde gösterdikleri deformasyonlar belirlendi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Polimerler, yapay veya doğal olduklarına bakılmaksızın, sadece atomlarına dayanarak, “organik ve inorganik polimerler” olarak da iki gruba ayrılabilirler. Organik polimerlerde, ana zincirde başta karbon olmak üzere hidrojen, oksijen ve azot atomları bulunur. Bu polimerlere polianilin, polimetilmetakrilat, polipirrol, politiyofen ve kitosan gibi molekülleri örnek olarak vermek mümkündür. İnorganik polimerler ise ana zincirde karbon içermeyen ve karbona dayalı olmayan (silisyum, germanyum, bor, fosfor gibi elementler bulunan) polimerlerdir. Ayrıca, inorganik polimerler, organik polimerlere göre, genellikle daha serttir ve yüksek ısıya dayanıklıdır.

2.1. Kopolimerler ve Türleri

Kitosanın çok sayıda modifikasyon reaksiyonunun olmasından dolayı, burada sadece kopolimer sentezi reaksiyonlardan bahsedilmiştir.

Genel olarak, kimyasal bileşimi farklı iki monomerin birlikte polimerleşmesine kopolimerleşme, elde edilen polimere ise *kopolimer* denir. Kopolimer zincirlerindeki tekrarlanan birim diziliş biçimi sentez yönteminden ve polimerizasyon mekanizmasından etkilenir. Kopolimerlerin hazırlanmasında A ve B gibi iki farklı monomer kullanılmış ise elde edilecek polimerin ana zincirinde aşağıda verilen üç farklı düzen beklenir (Saçak, 2006).

a. Rastgele Kopolimer

Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmasında belli bir düzen yoktur. Rastgele kopolimerlerin özellikleri çoğu kez kendilerini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır. Şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



b. Ardışık Kopolimer

Ardışık kopolimerlerde, A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Ardışık kopolimerlerin özellikleri homopolimerinin özelliklerinden farklıdır. Şematik olarak aşağıdaki gibidir.

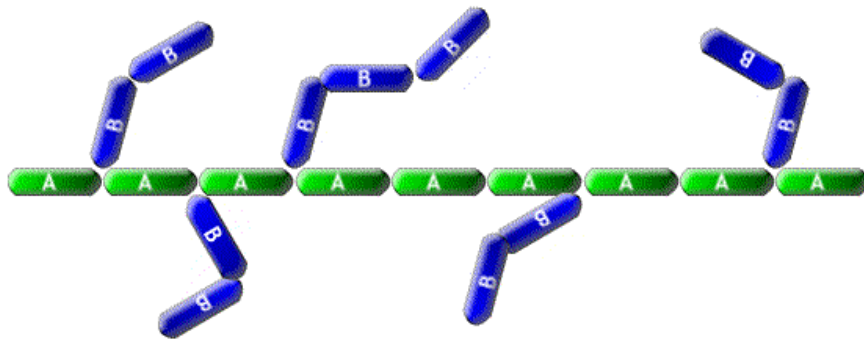


c. Blok kopolimer

Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerlerde, aşağıda gösterildiği gibi, zincirin parçalanmasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu bulunur. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimere geçilir. Benzer işlemlerle blok sayısı arttırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimer özellikleri arasındadır. (Saçak, 2006). Aşağıdaki şekilde gösterilebilir;



Blok kopolimerleşmenin özel bir şekli de *aşı* kopolimerizasyondur. A maddelerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılması ile gösterilebilir;



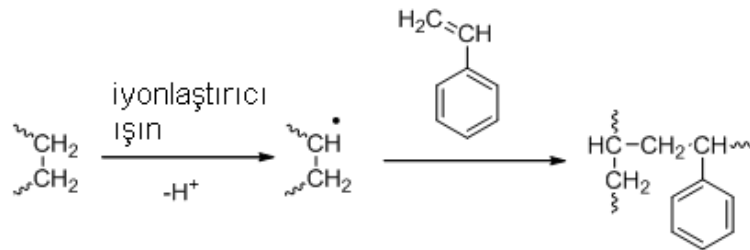
2.2. Aşı Kopolimerler

Kitin ve kitosan üzerine sentetik polimerlerin aşılınması önemli bir çalışma alanı oluşturmuştur (Sun et al., 2003a). Aşı kopolimerlerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. Aşı kopolimerleri bilinen birçok yöntemle elde edilebilmektedir.

Aşı kopolimerlerin sentezinde kullanılan bazı yöntemler;

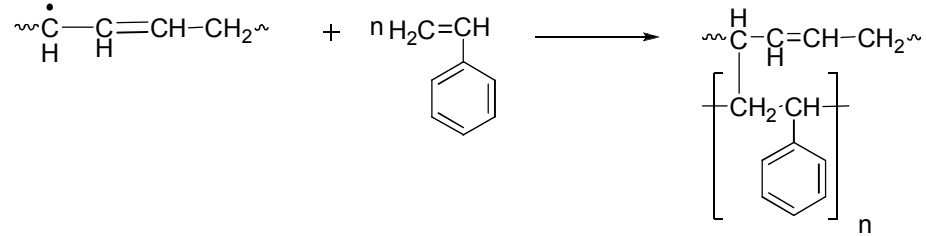
Aşı kopolimerler bir polimer yanında başka tür bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılınmış polimer, aşı kopolimer ve aşılınan monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım olacaktır. Karışım homopolimerleri çözebilen uygun çözücüler ile yıkanarak aşı kopolimer ayrılır. Ayrıca, kopolimerin çöktürülerek ayrılması da başka bir yöntemdir (Temüz, 2003).

Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileştirilmesi aşı kopolimer verebilir. Polimerizasyon ortamında çoğu kez aşılınan monomerin homopolimeri de oluşur. poli(etilen-aşı-stiren) kopolimeri bu yolla sentezlenebilen bir kopolimerdir. Işın etkisiyle polietilen üzerinde hidrojenler homolitik kopar ve polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere ortamda bulunan stiren monomerleri yan dal oluşturacak şekilde katılırlar.



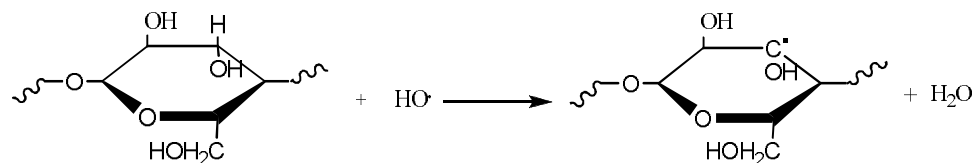
Herhangi bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu ortamında bulunan başka tür bir polimer varlığında yapılar ise polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Örneğin polibütadien yanında stiren polimerleştirilirken aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen

kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar. Daha sonra bu aktif merkezlere stirenin katılması ile poli(bütadien-g-stiren) elde edilir.



Çeşitli monomerlerinin farklı başlatıcı sistemleri ve farklı mekanizmalar yoluyla aşırı kopolimerizasyonuna yönelik çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Sun et al., 2003a).

Nişasta, jelatin, selüloz ve kitosan gibi doğal polimerler üzerine de aşılama çalışmaları yapılmış ve aşılama merkezlerinin zincir transferiyle değil daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan polimerden hidrojen koparmasıyla oluştuğunu göstermiştir. Monomerler bu radikallerle etkileşerek aşı kopolimer sentezlenir (Tiwari et al., 2008). H_2O_2 - Fe^{2+} redoks başlatıcı sisteminden oluşan OH radikalleri aşağıdaki tepkime ile selülozun hidroksil gruplarıyla etkileşir ve selüloz zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturur. Ortamda ayrıca bir vinil ya da aromatik monomer bulunduğunda bu aktif merkezler üzerinden aşılama gerçekleşir (Saçak, 2006).



Marcasuzaa et al. (2010), yaptıkları bir çalışmada, doğal polimer sınıfından olan kitosana iletken polimerin aşılmasını rapor etmişlerdir. İletken polimer olarak polianilinin kullanıldığı bu çalışmada, aşı kopolimerizasyon yoluyla polianilinin zayıf mekaniksel dayanım ve çözünürlük problemlerine çözüm aranmıştır. Kopolimer, başlatıcı olarak amonyum persülfatın kullanıldığı radikalik

polimerizasyon yoluyla sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimer hidrojel sınıfına dahil edilmiştir.

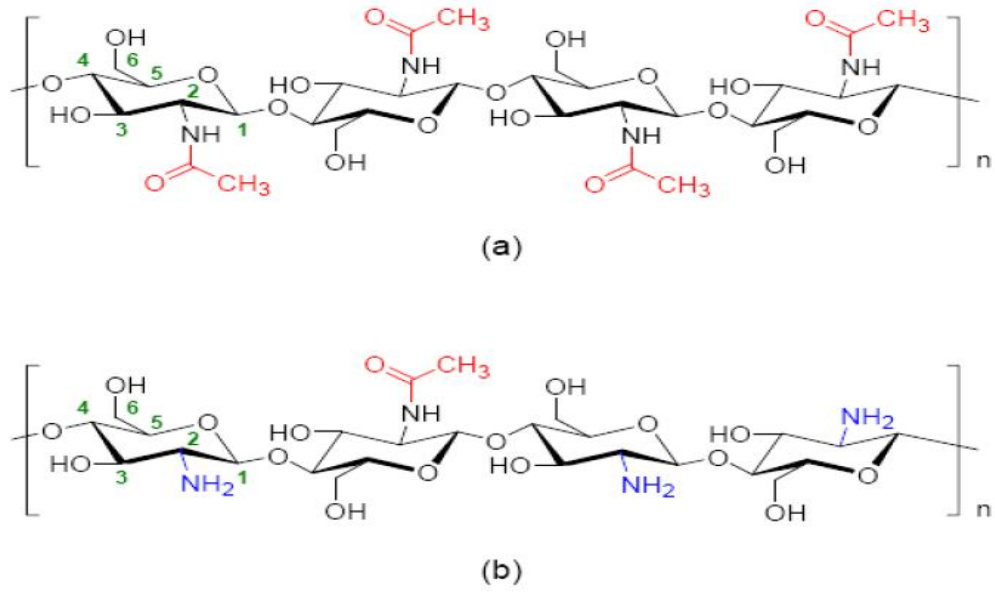
2.3. Doğal Biyobozunur Polimerler ve Kitosan

Biyobozunurluk, doğal yollarla kısa sürede bozunabilen polimerlere verilen isimdir. Doğal biyobozunur polimerler ise, doğal polimerlere dayanıklılıklarını artırmak için sonradan eklenen birkaç monomerden oluşurlar. Biyobozunur malzemeler doğaya bırakıldıklarında mikroorganizmalar tarafından kolaylıkla parçalanırlar böylece çevre kirliliğinin azalmasına önemli ölçüde katkı sağlarlar (Vasant and Hollinger, 2004). Yapılan birçok araştırmada iletken polimerlerin fiziksel özelliklerini geliştirmek için aşı kopolimerleri ve kompozitleri sentezlenmektedir (Schmidt et al., 2004). Plastik ve tekstil gibi alanlarda kullanılabilmesi için iletken polimerlerin petrol ürünleri ile birlikte değerlendirilmektedir. Bu yolla sentezlenen malzemeler biyobozunur olmadığı için çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Petersson and Oksman, 2006). İnsanların giderek artan şekilde harcamalar yaparak çevreyi korumaya çalıştığı günümüzde doğal içerikli polimerik malzemelerin sentezlenmesi oldukça önemlidir. Yapılan bir çalışmada, selüloz ve anilin kullanılarak hazırlanan biyobozunur kopolimerin elektriksel özellikleri araştırılmıştır (Mo et al., 2009).

Doğal polimerler, sahip oldukları işlevsel özellikleri nedeniyle jel yapıcı, bağlayıcı, dağıtma ajanı, kayganlaştırıcı, yapıştırıcı ve biyomalzeme gibi değişik kullanım alanlarına sahiplerdir. Selüloz, nişasta, kitin ve kitosan başlıca doğal biyobozunur polimerlerdendir. Bu grupta yer alan biyobozunur polimerlerin ilk uygulaması; hayvan bağırsağı, ipek ve patates nişastasının yara iyileşmesinde kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. Bu tür polimerler elastomerik davranışları, mükemmel biyoyumumlulukları ve oksijen geçirgenlikleri gibi olumlu özellikleri nedeniyle doku yenilenmesi, biyosensör ve ilaç salım sistemleri başta olmak üzere birçok malzemenin sentezlenmesinde kullanılmaktadır.

Kitosan ve Özellikleri

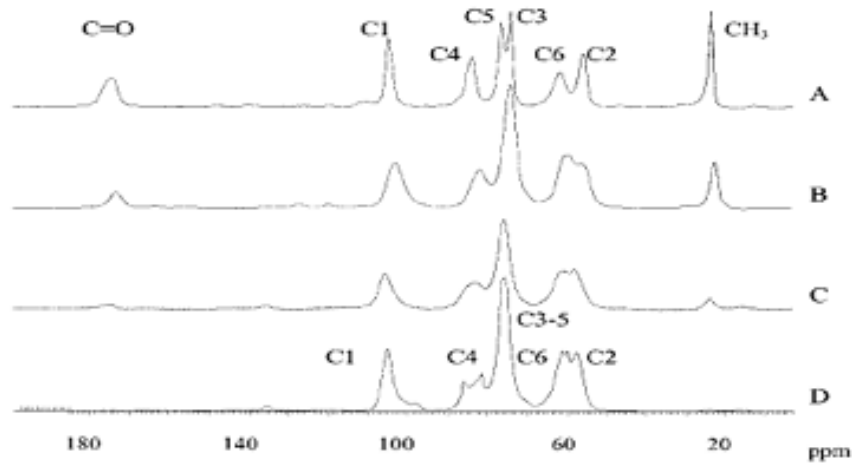
Kitin, $[\alpha\text{-(1-4)-poli-N-asetil-D-glukozamin}]$, yengeç, karides, ıstakoz gibi eklembacaklıların iskeletlerinin esas maddesi olup bazı bakteri ve mantarların hücre duvarında da yer almaktadır. Selülozdaki C-2 karbonundaki hidroksil grubu yerine kitinde asetamido grubu bulunmaktadır.



Şekil 2.1. a) Kitin ve b) Kitosan molekül yapısı

Doğal bir biyopolimer olan kitosan, yaklaşık 50 yıldır araştırmacılar için kullanışlı bir materyal olarak yerini korumaktadır. Kitine göre birçok avantaja da sahip olan kitosan başta gıda, kozmetik, ziraat, tıp, kimya ve tekstil olmak üzere birçok endüstri dalında kullanım alanı bulmuştur. Kitosan, kitinin alkali ortamda deasetilasyonu sonucu elde edilen (1-4) bağlı D-glukozamin ünitelerinden oluşan ve doğada selülozdan sonra en yaygın olarak bulunan lineer bir polisakkarittir. Ortalama molekül ağırlığı 3.200-2.000.000 g/mol arasındadır. Kitinin aksine kitosan sulu asidik ortamlarda çözünen bir moleküldür. Kitosan C-2 pozisyonunda bulunan -NH_2 gruplarının protonlanması sonucu çözünür ve böylelikle asidik ortamlarda polielektrolite dönüşür (Lu et al., 2003).

Deasetilasyon derecesi (DA); deasetilasyona uğramış N-asetil-D-glukozamin ünitelerinin sayısının toplam ünite sayısına göre miktarını gösterir. Kitosanın fizikokimyasal özellikleri deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığı ile değişmektedir (Burkhanova et al., 2000). Kitosan örneklerinin karakterize edilebilmesi için kitosanın sahip olduğu asetil gruplarının tayin edilmesi gerekmektedir. Bunun için değişik yöntemler önerilmiştir. Başlıca potansiyometrik titrasyon, FTIR, elementel analiz, UV/Vis., sıvı faz ^1H NMR ve katı faz ^{13}C NMR (CP/MAS) bu amaçla kullanılmaktadır. Polimerin az miktarda HCl içinde çözüp ve ardından NaOH ile nötralizasyonu, polimerdeki $-\text{NH}_2$ gruplarının tayin edilmesi aynı zamanda asetil derecesini vermektedir. Çözünebilen örnekler için en iyi yöntemin DCl içeren D_2O çözücüsünde ^1H NMR spektrumlarının değerlendirilmesi olarak belirtilmiştir. Dört farklı kitosan örneğinin karbon atomlarına ait (^{13}C NMR) pik değerleri Çizelge 2.1. ve Şekil 2.2’de verilmiştir. Asetil derecesi belirlemede kitosanın metil ve karbonil karbonlarına ait pik alanlarının diğer karbonların pik alanlarına oranı kullanılmaktadır (Singla and Chawla, 2001).



Şekil 2.2. A: Kitin, B ve C: farklı oranda asetil grubu içeren kitosan, D: %0 asetil grubu içeren kitosana ait ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 2.1. Kitin ve kitosana ait ^{13}C NMR değerleri (ppm); A: kitin, B ve C: farklı oranda asetil grubu içeren kitosan, D: %0 asetil grubu içeren kitosan

Karbon	A	B	C	D
C=O	173,8	173,7	173,6	-
C1	104,1	103,5	104,7	104,7
C4	83	82,4	82,4	85,7-81
C5	75,7	74,7	75	74,1
C3	73,3	74,7	75	74,1
C6	60,8	60,3	60,1	60,7-59,6
C2	55,2	56,6	57,6	56,8
-CH ₃	22,8	23,1	23,2	-

Kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi, kitinin kaynağına, izolasyon yöntemine, sodyum hidroksit ile işlem görme süresine, derişimine ve işlem sırasındaki sıcaklığa bağlıdır. Kitosan nötral ve alkali pH'da çözünmez, fakat glutamik asit, hidroklorik asit, laktik asit ve asetik asit gibi inorganik ve organik asitlerle suda çözünebilen formlara dönüşür. Asidik ortamda ise, çözünmeyi takiben polimerin amino grupları protonlanır böylece molekül pozitif yüklenir. Her glukozamin ünitesinde bir yük olduğundan kitosan yüksek yük yoğunluğuna sahip olup, negatif yüzeylerle güçlü bir şekilde etkileşir. Bir çok metal iyonları ile kompleks oluşturur. Genel olarak, kitin ve kitosanın çözünürlüğü molekül ağırlığının artmasıyla azalmaktadır. Kitosanın pH=7'nin üzerindeki sulu çözeltilerde çözünmemesi kararlı kristal yapısından dolayıdır. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları boyunca esnemez bir kristal yapı ile karakterize olan kitinin deasetilasyon derecesi % 0 ve % 100 olduğunda en yüksek kristallik elde edilir.

Kitosanın çözünürlüğü genelde %1'lik veya 0,1 M CH₃COOH ile test edilir. Polimerin çözünmesi için gereken asit miktarı polimerin içerdiği -NH₂ gruplarının miktarından az olmamalıdır. Kitosanın çözünürlüğünü kontrol etmek oldukça zordur çünkü bu durum; DD parametresine, iyonik derişime, pH'a, protonlama için kullanılan asidin yapısına, asetil gruplarının polimer zincirindeki dağılımlarına ve polimerdeki hidroksil gruplarının hidrojen bağlarına bağlıdır. Bütün bu parametrelerin etkisi altında nötral ortamlarda çözünebilecek kitosanın minimum

%50 deasetile edilmiş kitinden elde edilmiş olması gerekir. %40 Deasetile edilmiş kitinden elde edilen kitosanın ise ancak asidik ortamlarda çözünebildiği bildirilmiştir (Lu et al., 2003).

Yüksek molekül ağırlığı ve dallanmamış düz yapısı kitosanı asidik ortamlarda oldukça iyi bir viskozite artırıcı madde yapmaktadır. Kitosan psödoplastik davranış gösterir ve kayma hızının artması ile viskozitesi azalır. Kitosan miktarı arttıkça, ortam sıcaklığı azaldıkça veya kitosanın asetilasyon derecesi arttıkça kitosan çözeltisinin viskozitesi artar. Kitosan çözeltisinin hazırlandığı asit türüne bağlı olarak da viskozite değişmektedir (Singla and Chawla, 2001).

Doğada bulunan kaynaklardan bol miktarda elde edilebilen bir biyopolimer olan kitosan, canlılara karşı zararlı özelliğinin olmaması, biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyouyumluluğu, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından diğer biyopolimerlere göre üstün özellikler göstermesi nedeniyle birçok endüstri dalı gibi kimya için de uygun bir madde olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kitosanın sahip olduğu çoklu nükleofilik yapısı araştırmacıların dikkatini çekmeye devam etmektedir. Kitosan primer amin grubu ile primer ve sekonder hidroksil gruplarının reaktivitesi nedeniyle kolayca türevlendirilebilmektedir. Kitosanın bazı tipik modifikasyonları, ana polimer zincirinin hidrolizi, deasetilasyon, açilasyon, ftalasyon, tosilasyon, alkilasyon, Schiff baz reaksiyonu, *O*-karboksimetilasyon, *N*-karboksimetilasyon ve aşı kopolimerizasyondur (Hai, 2003).

Sun et al. (2003a), APS başlatıcısı kullanarak karboksimetil kitosan polimerinin üzerine maleik asitin aşılmasını ve polimerizasyonun sistem parametrelerinin etkisini araştırmışlardır. Zhang et al. (2003), zwitter iyonik N,N-dimetil-N-metakrilooksietil-N-(3-sulfopropil) amonyum monomerinin kitosan polimeri üzerine aşı kopolimerizasyonunu seryum amonyum nitrat başlatıcısı kullanarak, asetik asit çözeltisinde ve azot atmosferi altında incelemişlerdir. Marcasuzaa et al. (2010), kitosan üzerine polianilin aşılama reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kopolimer sentezinin reaksiyon mekanizması şu şekilde önerilmiştir: Başlatıcıdan gelen sülfat

iyonlarının etkisiyle oluşan radikaller aşı kopolimerizasyonda iyonik zincirlerin taşıyıcısı görevindedir. Aynı zamanda, persülfat iyonları katyonik yapıdaki polianilin ve anilin radikalleri üzerinden anilinin polimerizasyonunu başlatır. Daha sonra, kitosan makroradikalleri ve katyonik polianilin radikalleri birleşerek kopolimer yapısını oluşturur. Tiwari ve grubu (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, polisakkarit yapısına sahip olan akasya sakızına polianilin aşılmasını APS ve HCl varlığında radikal kopolimerizasyon yoluyla gerçekleştirmiştir. Hem akasya sakızı hemde polianilinden oluşan radikallerin kopolimerizasyonu başlattığını radikaller üzerinden yürüten bir mekanizma ile rapor etmişlerdir. Ayrıca, sentezlenen kopolimerin aşılama verimini, yapısını ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir.

2.3.1. Kitosanın kullanım şekilleri

Jel: Hidrojeller, üç boyutlu, su ve biyolojik sıvı varlığında şişebilen, çok miktarda sıvı tutabilen hidrofilik polimer yapılardır. İyonik, kovalent ve kovalent olmayan çapraz bağlama gibi yöntemlerle kitosan hidrojeller hazırlanmaktadır. Kitosanın asit türevleri de UV irradyasyonla jel oluşturmaktadır. Hidrojellerdeki su içeriği hidrojinin mekanik ve yüzey özelliklerini etkilemektedir. Kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesinin jel oluşumu ve etkin madde salımı üzerinde etkisi vardır. Jelin hazırlanmasında kullanılan çözücü tipi de özellikler üzerinde etkilidir. Hazırlama yöntemi de elde edilen kitosan jelin özelliklerini etkilemektedir. Hazırlanan jellerde kitosan derişimi jelin viskozitesini etkilemektedir. Kitosandaki deasetile edilen grupların yeniden asetillenmesi (reasetilasyon) ile jel hazırlandığında, kitosan zincirlerinin uzunluğu ve reasetilasyon derecesi jel oluşumunda ve etkin madde salımında etkilidir. Düşük miktarlarda asetik anhidrit kullanıldığında jelleşme görülmezken yüksek miktarda kullanıldığında jelleşme olduğu bildirilmiştir (Aksungur vd., 2004).

Film: Kitosan filmler genellikle kitosan çözeltisinden hareketle çözücü uçurma yöntemiyle hazırlanmaktadır. Kurutma etüvde, infrared yardımıyla ya da oda sıcaklığında 30–36 saat bekletilerek yapılmaktadır. Filmler, kitosan çözeltisinin belli bir süre çapraz bağlayıcı çözeltisine batırılması ile hazırlanmaktadır. Kitosan

filmlerde, çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça, filmlerin su tutma kapasitesinin ve filmlerden etkin madde salımının azaldığı gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda kitosan filmlerde çapraz bağlanma ile kitosanın pozitif yüklü kısımlarındaki azalmaya bağlı olarak biyoadezif özelliğın azaldığı bildirilmiştir. Kullanılan kitosanın molekül ağırlığına bağlı olarak filmlerin kalınlığı ve su tutma kapasitesi ve buna bağlı olarak kitosan filmlerden etkin madde salımı değişmektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip kitosan ile kitosan-aljinat polielektrolit filmler hazırlandığında daha ince, şeffaf, su buharına daha az geçirgen ve su tutma kapasitesi daha yüksek filmler elde edilmiştir (Duman ve Şenel, 2004).

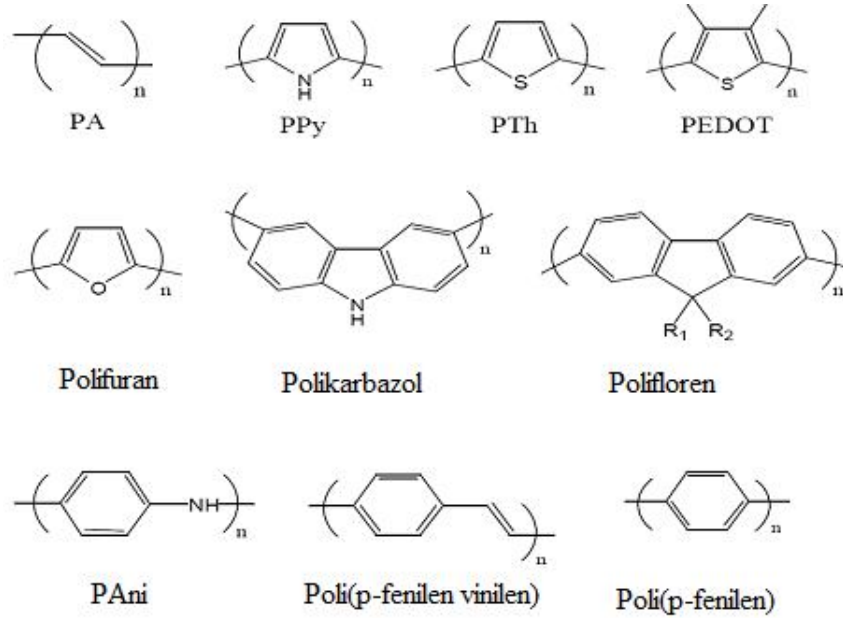
2.4. İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel olarak yalıtkan maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir. Metallerle karşılaştırıldığında polimerler birçok avantajlara sahiptir. Metaller, elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluştururlar. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca işlenemezler. Korozyon metaller için önemli bir başka sorundur (Sankir et al., 2009).

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliğini, polimerlerin kimyasal ve mekanik özelliklerini taşıyan, son yıllarda bu özelliklerinden dolayı oldukça fazla ilgi toplayan sentetik metallerin bir sınıfıdır. Shrikawa et al. (1977)'nın, iletken polimerler üzerine ilk çalışmalarından itibaren, elektronik malzemelerin yapımında oldukça fazla kullanılmaya başlanmıştır. İletken polimerler kullanım alanı olarak batarya, elektrokromik aygıtlar, sensör teknolojisi, non-lineer optikler, enzim immobilizasyon matrisleri ve elektromagnetik koruyucu gibi alanlarda kullanılmaktadır (De paoli et al., 1999; Yılmaz et al., 2011). İletken polimerler ayrıca robot eklemleri, debryaj, amortisör, titreşim sönümleyici gibi alanlarda kullanılan elektroeolojik akışkanların sentezlenmesinde de oldukça önemlidir. Bu tez çalışması

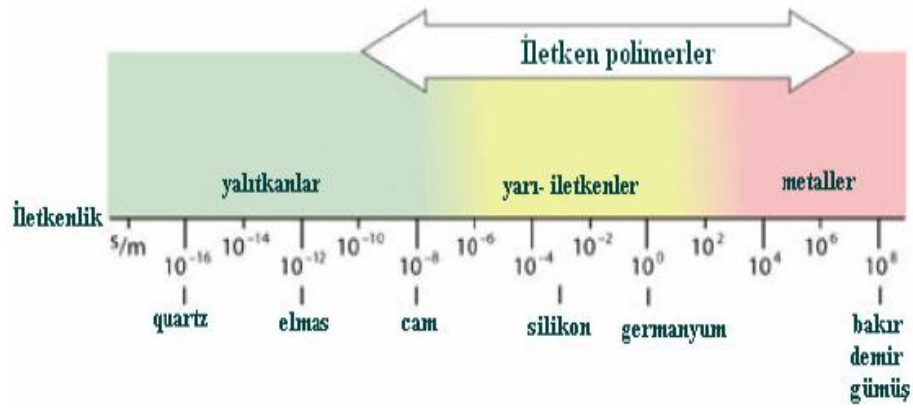
kapsamında, elektoreolojiye ve burada iletken polimerlerin kullanımına ilerleyen bölümde ayrıca değinilecektir. Sahip olduğu bazı dezavantajlarının ortadan kaldırılması amacıyla iletken polimerlerin kompozit, aş ve blok kopolimerlerinin sentezlenmesi etkili bir yoldur. Bu sayede eksik görülen mekaniksel ve fiziksel özellikleri geliştirilebilir (Guner vd., 2004).

Kendi örgüsü içerisinde elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler iletken polimer olarak tanımlanmaktadır. İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğinden kaynaklanır. Atomik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji düzeylerinde hareket ederler. Her enerji düzeyinin kendisine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Bu seviyeler dolu ya da boş olabilir. Elektronların ise bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Seviyelerin tam boş veya tam dolu olmaları durumunda elektrik iletilmez. Bu nedenle, metallerde bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenir. Yalıtkanlarda ise bu düzeyler tam dolu veya tam boş olduğundan iletkenlik söz konusu değildir.



Şekil 2.3. İletken polimer yapısına örnekler

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleri ile birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak başka bir yaklaşımdır. Bu iki yöntem polimere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırır. Bu yaklaşımlarla hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük değerde kalır. Yukarıda değinilen iki yaklaşımda da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan iletkenliği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. Poliasetilen, uzun yıllardır bilinen ve toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. Shirakava, metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamasına rağmen 1977 yılında sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 109 kat artarak 105 S/m düzeyine çıktığını gözlemiştir. Bu değer, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/m den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 106 S/m düzeyine yakındır.



Şekil 2.4. İletkenlik cetveli

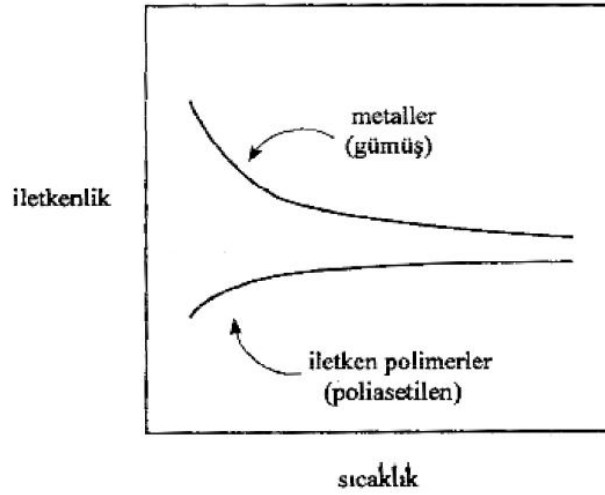
Günümüzde; polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmektedir. Bazılarının toz, süspansiyon film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Bu iletken polimerler arasında polipirol ve polianilinin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer sentetik metal olarak adlandırılır (Sengupta et

al., 2006). Genel olarak konjuge elektronik yapı içeren iletken polimerler üç ana grupta sınıflandırılır: Aromatik hidrokarbonlar (polianilin), heterosiklik yapılar (politiyofen ve polipirrol) ve alifatik hidrokarbonlar (poliasetilen). İletken polimerlerle ilgili yapılan çalışmalar iletken polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, işlenebilme kolaylıklarının ve iletkenliklerinin arttırılabilmesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi konularında yoğunlaşmıştır (Stejskal and Gilbert, 2002). Bu çalışmalar ışığında iletken polimerler pek çok yerde kullanılmaktadır.

Khor et al. (1996), kitosan varlığında pirölü kimyasal polimerizasyon yoluyla sentezleyerek kitosan-polipirrol hibrit biyomalzemesini elde etmişlerdir. Lee et al. (2008), politiyofeni sulu ortamda Fe^{3+} -katalizli oksidatif polimerizasyon yoluyla sentezlemişler ve bu polimerin fotoluminans özelliklerini test etmişlerdir.

2.4.1. İletken polimerlerin yapısı

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun merkezlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerler iletkenliği dop (HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄ gibi asitlerle muamele işlemi) işlemiyle arttırılır. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örneğinde artı yüklü boşluklar oluşturulur. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ardı ardına zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir. Sıcaklığın yükseltilmesiyle metallerin iletkenliği azalırken, iletken polimerlerin iletkenliği artar.



Şekil 2.5. Metaller ve polimerlerde iletkenliğin sıcaklık ile değişimi

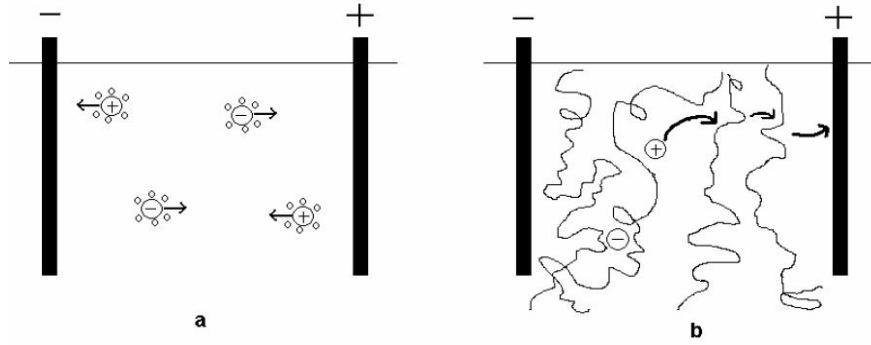
Konjuge π bağlarına sahip olan iletken polimerlerin iletkenlikleri doping ve dedoping işlemleriyle istenilen değerlere getirilebilmektedir. Örneğin PAni, sentezlendiği ortama göre değişen yüksek iletkenlik değerlerine sahip bir polimerdir. PAni taneciklerinin elektroeolojik ölçümlerde kullanılabilmesi için iletkenliğinin yarı iletken aralığında olması gerekmektedir. PAni, kolay polimer haline getirilebilen, düşük sıcaklıklarda sentezlenebilen ve protonik asitler ile doping edilerek iletkenliği ayarlanabilen bir polimerdir (Chwang et al., 2005).

2.4.2. Polimerlerde iyonik iletkenlik

Bazı polimer molekülleri tuzlar için katı çözücüdürler. Bu özellikten yararlanarak elektriği iyonik mekanizma üzerinden ileten polimerler hazırlanabilmektedir. Suda çözünen NaCl'ün elektriği iletme mekanizmasına dayanarak bu tür polimerlerdeki iyonik iletkenlik açıklanabilmektedir. NaCl çözeltisinde, Na^+ ve Cl^- iyonlarının elektrik potansiyeli altında zıt elektrotlara göçü ile elektrik iletilir (Şekil 2.6.a). Ortamdaki çözücü moleküllerinin, çözünen molekülün iki iyonunu solvatize etme yeteneğine bağlı olarak iyonların birbirinden ayrılması kolaylaşır. Genelde iyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında elektron verici bir grup bulunmaktadır. Polimerin yapısında yer alan bu gruplar tuzun katyonik bileşik grubu ile zayıf bağlar oluştururlar. Böylece polimer, tuzun her iki iyonunu veya birini solvatize eder ve iyonların ayrılmasını kolaylaştırır. İyonlar birbirinden yeterince uzaklaşmadığı

sürece iyon çifti olarak kalmayı tercih edeceklerinden yük taşıyıcı olarak görev yapamayacaklardır. Ancak, solvasyon ile iyonlar yeterince birbirinden ayrılırsalar da uygun elektroda göç etmek için yeterli hareketliliğe sahip değilseler böyle bir sistem zayıf iletkenidir. Bu nedenle polimerin yeterince esnek olması ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacime sahip olması gerekir. Kısaca, polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik derecesi düşük olmalıdır (Varol, 2007).

Tuzların uygun polimerlerde katı çözeltilerinin hazırlanması oldukça önemlidir. Bu amaçla polimer ve tuz için genel bir çözücü seçilir. Ayrı ayrı hazırlanan çözeltiler karıştırılarak çözücü uçurulur. Böylece polimer-tuz filmi oluşturulur.



Şekil 2.6. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) sulu NaCl çözeltisi, b) polimerde çözünmüş tuz

Polimerlerde iyonik iletkenliğin mekanizması tam aydınlatılmamış olmasına rağmen şu şekilde açıklama getirilmektedir. Ortamda kullanılan elektrolitin anyon veya katyonlarının her ikisi veya biri polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıfça bağlanırsa, bu gruplar polimerin ısı etkisi ile yapacağı eğilip bükülme hareketleri ile zincirler arasında taşınacaklardır. Bu taşınma polimer üzerindeki bir grubun bir başka polimer zincirindeki benzer gruba iyon transferi şeklindedir. Eğer ortama elektriksel potansiyel uygulanırsa iyon difüzyonu tek yönde olacaktır. Örneğin, katyon bir polimer molekülünden diğerine atlayarak katoda doğru göç edecektir (Şekil 2.6.b). Burada iyon geçişine olanak sağlayan serbest hacmin, iyon taşınmasındaki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma, amorf polimerlerdeki elektriksel iletkenliği açıklamada daha uygundur ve sıcaklığın yükseltilmesiyle iletkenliğin niçin arttığını açıklamaktadır (Varol, 2007).

2.4.3. Polimerlerde elektronik iletkenlik

İletken polimerlerin bir diğer grubunu ise katı hallerinde elektriği elektronik iletkenlik mekanizmasıyla ileten makro moleküller oluşturmaktadır. Bu tür iletkenlik gösteren polimerler, elektronların polimer zinciri boyunca göç etmesine ve zincirden zincire atlamasına olanak sağlayabilmektedir. Polimerlerdeki elektronik iletkenlik, metaller veya metalik yarı iletkenlerdeki elektronik iletkenliğe benzer davranış gösterir. Bu tür iletkenlik polianilin, polipirol veya poliasetilendeki gibi yapısında düzenli konjugasyon ve delokalize olmuş çift bağları bulunduran polimerlerde görülmektedir (Bae et al., 2005).



Şekil 2.7. Şematik band diyagramı

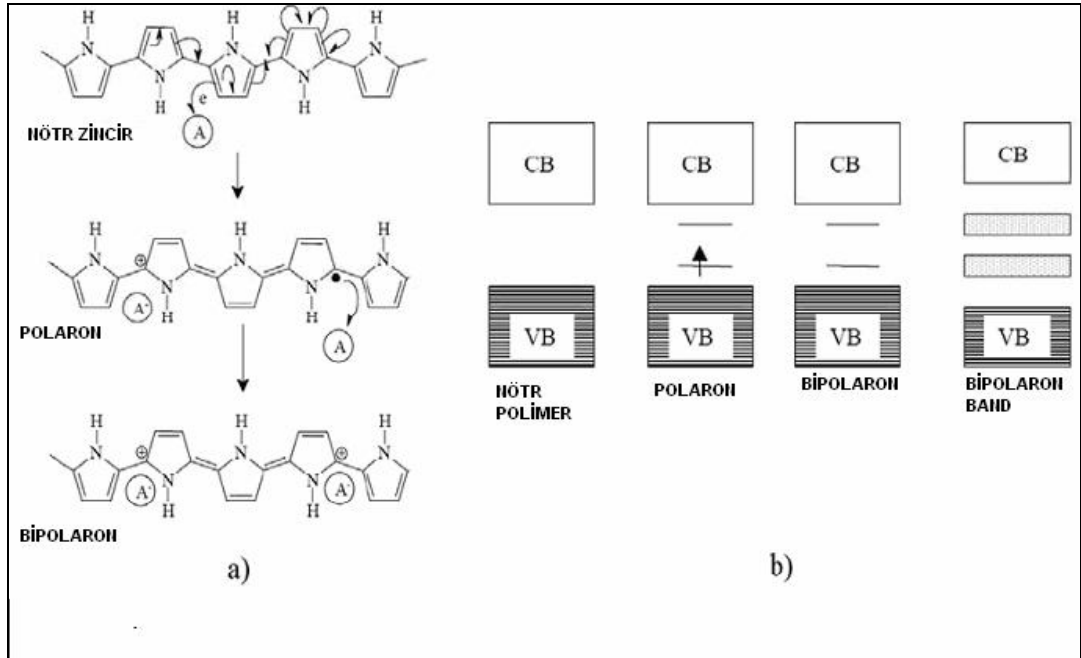
2.4.4. İletken polimerlerde doping işlemi

Polimerin yükseltgenme ya da indirgenme ile uygun bir molekül ya da atomla etkileştirilerek iletken hale getirilmesi işlemine dop etme denir (Macdiarmid, 2001). Kullanılan molekül ya da atoma ise dopant adı verilir. Bir polimerin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı (n) ve bunların hareket yetenekleriyle (μ) yakından ilişkilidir. Bu ilişki (e) elektronunun yükünü göstermek üzere Eşitlik 2.1. ile hesaplanır.

$$\sigma = e \times n \times \mu \quad (2.1)$$

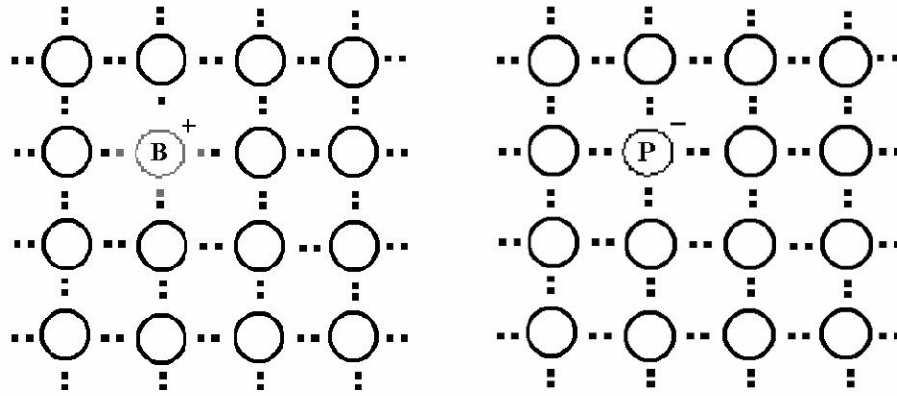
Düşük iletkenliğe sahip polimerleri elektriksel olarak iletken yapabilmek için hareketli yük taşıyıcılarının (dopant) eklenmesi gerekir. Böylece konjuge çift bağ içeren polimerler elektron alan ve elektron veren gruplarla yükseltgeme ve indirgeme tepkimesi verirler. Örneğin; elektron çekici bir grubun polimerlerden bir elektron uzaklaştırması ile polimer yükseltgenir ve zincir üzerinde bir radikal katyon oluşur. Eğer radikal katyon, yüksek dopant derişimlerinde anyonların yük perdelemesiyle veya ısı enerjisi yardımıyla anyon ile bağlanma enerjisini yenebilirse polimer zincirinde hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunur (Kutaniş et al., 2006).

Doping işleminde polimerlerin değerlik bandındaki elektronlar ya bir yükseltgen ile koparılır ve değerlik bandı pozitif yüklü hale getirilir veya indirgen madde boş iletkenlik bandına bir elektron verebilir. Bu işlemlerde, yükseltgenmeye karşılık gelen p-türü doping, indirgenmeye karşılık gelen n-türü doping olarak adlandırılır (Mcquade, 2000).



Şekil 2.8. Polipiroldeki yük dağılımı ve enerji bandlarının görünümü (Mcquade, 2000)

Buradaki p-tipi ve n-tipi iletken polimerler, p ve n tipindeki yarı iletkenler ile karıştırılmamalıdır. Çünkü, her ikisi de farklı mekanizmaya sahiptir. Silisyum ve bor gibi elementlerin oluşturduğu p-tipi yarıiletkenlerde, yalnızca kristalin bağ yapısının gerekenden daha az elektrona sahip olduğu anlamında pozitifdir. Fosfor ve antimon gibi elementlerin oluşturduğu n-tipi yarıiletkenlerde ise, kristal bağ yapısının gerekenden fazla elektrona sahip olması anlamında negatiftir. Her iki yapıda kristalin kendisi elektrikçe nötraldir (Sarı, 1998).



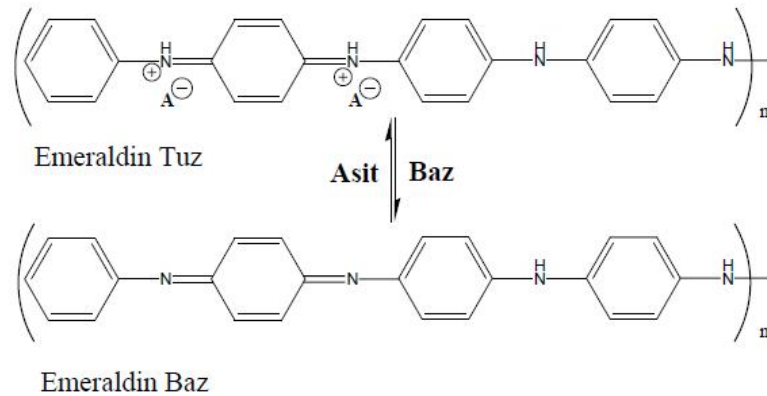
Şekil 2.9. a) Bor katılmış p-tipi yarı iletken yapısı b) Fosfor katılmış n-tipi yarı iletken yapısı

Polaron ve bipolaronlar, polimerin yükseltgenmesi ve dop olmasıyla oluşur. Bu durum yükseltgenme basamağında polimerden elektronların çıkarılması ve polimer içinde yer alan dopant iyonun, yapıyı pozitif yüklü yapması ile ilgilidir. Çünkü doping işleminde farklı spin yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri meydana gelmektedir. Polaron sayısı doping işlemi anında dopant miktarının arttırılmasıyla artacaktır. Polaronlar birbirleriyle etkileşerek bipolaronları oluştururlar. Bipolaronlar, iki radikalın birleşerek yeni bir pi bağı oluşturması ile meydana gelirler. Bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Polaronların radikal kısımları pi bağları oluşturur ve kalan katyonlar zincir boyunca oldukça fazla hareketliliğe sahiptir. Zincir boyunca bu hareketlilik ne kadar fazla olursa iletkenlik o kadar artmaktadır. Bu yüzden yükseltgenme seviyesi arttıkça iletkenlik de o derecede artmaktadır (Chiu et al., 2005).

Şahin et al. (2002), polipirolün iletkenlik mekanizmasını bipolaronlar üzerinden yürüdüğünü rapor etmişlerdir. Tiwari and Singh (2007), kitosan-g-polianilin kopolimerine ait UV spektrumunda 300 nm’de kitosanın glukopiranoz yapısından kaynaklanan band ile birlikte polianilinden kaynaklanan 430 nm (polaron geçişleri) ve 800 nm’de (bipolaron geçişleri) benzenoid halkasal yapısına ait π - π^* geçişlerini belirtmişlerdir.

Polimerlerde iletkenlik özellikleriyle ilgili bir başka kavram da “dedoping” dir. Dedoping işlemi, bir iletken polimer tuzunun iletkenliğinin azaltılması amacıyla bir bazla muamele edilmesi sonucunda gerçekleşir. Şekil 2.10’da iletken polianilin birimi olan emeraldin tuzunun dedoping edilmesi ile emeraldin baz yapısına dönüşmesi görülmektedir (Falcou et al., 2005). Somani (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, protonlanmış emeraldin yapısının iletkenlikleri 0,1 ile 1 S/cm arasında iken, emeraldinin amonyum persülfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ ile muamelesi sonucunda iletkenlik değerleri 10^{-8} - 10^{-10} S/cm aralığında ölçülmüştür. Dedoping işlemi ile iletken polimerlerin iletkenlik dereceleri kontrol edilebilmektedir.

Bu tez çalışmasında, sentezlenen polimerlerden bazıları ER ölçümlerinde yüksek iletkenlik değerleri nedeniyle akım çekerek ark oluşturmuştur. Bu polimerlere NaOH çözeltisi ile muamele edilerek dedoping işlemi yapılmıştır ve iletkenlikler ER akışkanlar için uygun aralığa getirilmiştir. Bu sayede ER ölçümleri yapılabilmektedir.



Şekil 2.10. Emeraldin tuzunun dedoping işlemi

2.4.5. İletken polimerlerin sentezi

İletken polimerleri sentezlemek için belirli dört metod kullanılmaktadır. Bunlar kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, piroliz, katalitik polimerizasyon (Ziegler-Natta katalizörlü) teknikleridir. Bu polimerizasyon metotlarından sıkça kullanılanları elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyondur. İletken polimerlerin sentezinde kullanılan monomerler, oluşan polimerin yapısında korunabilen tipik aromatik veya çoklu konjuge bağ yapısına sahiptirler. Örneğin asetilenin polimerizasyonu sonucu konjuge etilen birimlerini içeren polietilen oluşmaktadır. Anilinin polimerizasyonunda ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli polianilin oluşur. Bu şekilde elde edilen iletken polimerlerin yapısında π -konjugasyonunun uzatılması çok önemlidir (Gök, 2002).

2.4.5.1. Kimyasal polimerleşme yöntemi

Kimyasal polimerizasyon, bir yükseltgen madde yardımıyla monomerlerin doğrudan yükseltgenmesi ile gerçekleşir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda çeşitli yükseltgen maddeler kullanılarak iletken polimerler sentezlenmiş ve elde edilen polimerlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Kimyasal olarak elde edilen polimerlerin sentezinde; yüksek standart indirgeme potansiyeline sahip olması, metal içermemesi ve indirgen maddelerle etkileşmemesi nedeniyle amonyum persülfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ en yaygın olarak kullanılan yükseltgen maddedir. Bunun yanında, potasyum dikromat $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, seryum sülfat $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$, sodyum vandanat (NaVO_3) , potasyum ferrisiyanür $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$, potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi yükseltgenler de kullanılmaktadır. Genellikle bunların ve monomerin, seyreltik bir asitteki $(\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{HClO}_4)$ çözeltileri kullanılarak polimer sentezi gerçekleştirilir. Kimyasal polimerizasyonda polimerleşme ortamı, yükseltgenin derişimi, ortamın sıcaklığı ve tepkime süresi polimerizasyonu etkileyen önemli faktörlerdir. Çok fazla miktarda polimerin üretilmesi amaçlanıyorsa kimyasal sentezin uygulanması avantaj getirebilir. Kimyasal sentezle elde edilen polimerler okside durumda, yüksek iletkenliğe sahiptir ve sentezin gerçekleştirdiği çözeltiden bazı iyonları da içerir. Erimez ve çözünmez olduğu için kimyasal yöntemlerle elde

edilen toz halindeki polimerin işlenmesi söz konusu değildir. Presleme ile ancak belli şekillere sokulabilir. Kimyasal polimerizasyonun en önemli dezavantajı ortamdan dolayı meydana gelen kirlilik nedeniyle, polimerin süzülmesi, yıkanması ve kurutulması işlemlerinin zorluğudur (Yalçınkaya, 2008).

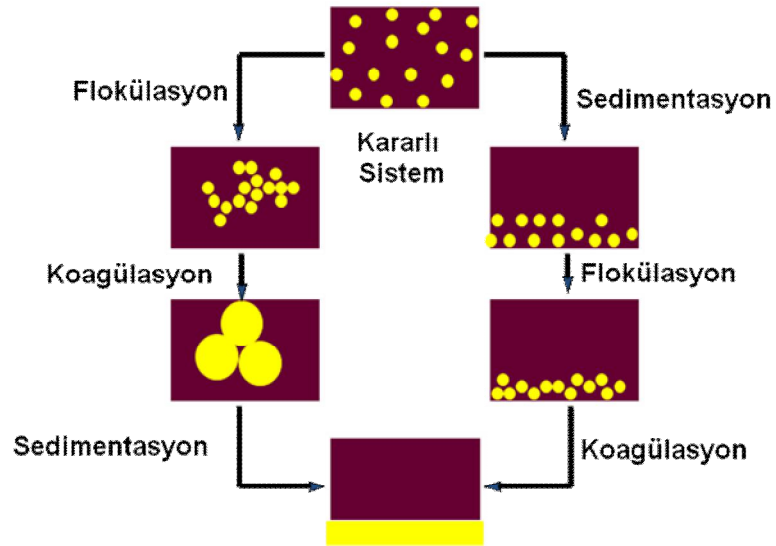
Kimyasal yöntemde, kullanılacak olan doping maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Örneğin; Toshima and Hara (1995) tarafından yapılan çalışmada, doping maddesi olarak CuCl_2 ve katalizör olarak AlCl_3 'ün kullanılması ile elde edilen Poli(p-fenilen) elektriksel iletkenlik göstermediği halde doping maddesi olarak AsF_5 veya Li gibi maddelerin kullanılması ile 0,3-500 S/cm arasında değişen iletkenlik göstermiştir. Stejskal (2001), su ortamında dağıtılmış polipirelün düşük iletkenlik (10^{-3} - 10^{-8} S/cm) gösterdiğini belirtmiştir. Zhang and Bai (2003), kloroform içerisinde başlatıcı olarak FeCl_3 kullanarak polipirelünü radikalik polimerleşme ile kimyasal olarak sentezlemişlerdir. Çabuk (2005), polianilini amonyum persülfat başlatıcısı ve HCl çözeltisi kullanarak kimyasal yolla sentezlemiş ve ER özelliklerini incelemiştir.

2.5. Koloidal Sistemler

2.5.1. Koloidal kararlılık ve kararsızlık

Koloidal kararlılık, birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılan önemli parametrelerden birisidir. Aynı zamanda, moleküller arasındaki itme ve çekme kuvvetlerinin bir sonucudur (Verenovski et al., 2010 ; Gumus et al., 2011). Katı bir tanecik ile suyun meydana getirdiği süspansiyonlarda, tanecikler bazen tek başlarına ayrı ayrı bulunurlar. Bazen de birbirlerine yapışarak daha büyük taneler meydana getirirler. Birinci hale dispersiyon (dağılma), ikinci hale flokülasyon (salkımlaşma) adı verilmektedir. Katı ve suyun birlikte bulunduğu sistemlerinde bu iki durum daima mevcuttur. Flokülasyon terimi genel olarak, koagülasyon ile aynı anlamda kullanılmaktadır. Bunlar arasındaki fark, koagülasyonun elektriksel çekim kuvvetleri ile kontrol edilen bir salkımlaşma olması, flokülasyonun ise, yüksek molekül ağırlıklı

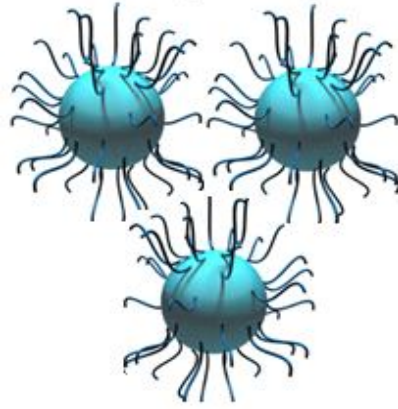
organik maddelerin etkisiyle tanecikler arasında fiziksel bir köprü oluşturularak elde edilmesidir. Koagülasyon, taneciklerin direkt olarak birbirlerine yapışmasına neden olmaktadır. Bu şekilde elde edilen salkımlar, küçük ve kompakt bir yapıda olmakta, çökelme hızları artmakta, ancak çökelme sonucu elde edilen çökelek süzme işlemi için yeteri kadar poroziteye sahip olmamaktadır. Ayrıca elde edilen salkımlar oldukça zayıf ve kesme kuvvetleri etkisiyle kolayca parçalanabilir bir karakterdedir. Flokülasyon ise, suda çözünebilen yüksek molekül ağırlıklı doğal veya sentetik organik polimerlerle yapılmaktadır. Bunların bir ucu tane yüzeyine adsorbe olur, diğer ucu ise başka bir taneye bağlanarak bir köprü meydana getirirler. Nişasta, tutkal, jelâtin, reçine gibi doğal flokülantların molekül ağırlıkları, sentetik flokülant polimerlere göre çok daha az ve floküle etme kabiliyetleri oldukça düşüktür.



Şekil 2.11. Koloidal sistemlerde kararsızlığın şematik gösterimi

Koloidal kararlılık için, itici kuvvetlerin baskın olması gereklidir. Yayılma kararlılığını etkileyen iki adet temel mekanizma vardır:

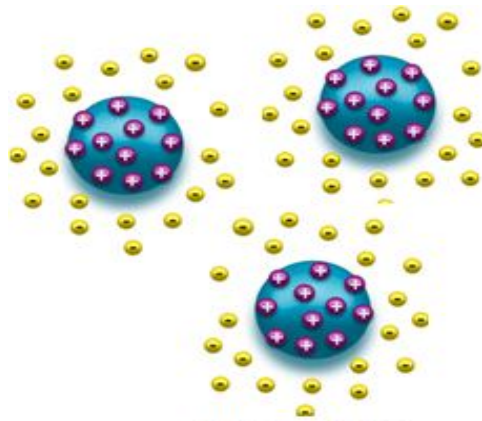
Sterik kararlılık: Tanecik yüzeyine çekilen sisteme eklenen ve itmeye neden olan polimerleri içerir. Bu işlem, sadece uygun polimerin ilave edilmesini gerektirecek kadar basittir. Ancak, bundan sonra gerektiğinde sistemi floküle etmek zor olabilir.



sterik kararlılık

Elektrostatik (yük) kararlılık: bu, yüklü türlerin sistem içindeki dağılımı nedeniyle tanecik etkileşimidir.

Bir sistemin kararlılığı veya flokülasyonu, basitçe, bir sistemdeki iyonların derişiminin değıştirilmesine bağıdır. Bu işlem geri çevrilebilir bir işlemdir ve potansiyel olarak ucuzdur. Koloidal kararlılığın tanımlanmasında kullanılan Zeta potansiyeli, koloidal tanecikler arasındaki etkileşimin miktarı hakkında iyi bir belirteçtir ve koloidal sistemlerin kararlılığını değerlendirmek için kullanılır. Zhang ve Bai (2003)'nin, çeşitli pH koşullarında iletken polipirolün zeta potansiyelini üzerine yaptıkları çalışmada, sulu çözeltideki polipirolün yüzey elektriksel özelliklerinin, çözeltinin pH değerlerine bağı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, dopant anyonlarının ayrışması (Cl^- gibi), OH^- adsorpsiyonu ve polipirol yapısındaki azot atomlarının proton alması/vermesi gibi faktörler tarafından da değıştiği rapor edilmiştir.



yük kararlılığı

2.5.2. Süspansiyonda taneciklere etki eden kuvvetler

DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) teorisi 1940'lı yıllarda koloidal sistemler için geliştirilen bir teoridir. Chern et al. (1999), tarafından rapor edildiği gibi, karışıt iyonların bulunduğu bir ortamda elektriksel çift tabaka bastırıldığından dolayı birbirine yaklaşan iki tanecik arasındaki itme kuvveti azalır. Bunun sonucu olarak taneciklerin kararlılığı azalır. Meydana gelen bu koloidal davranış literatürde DLVO teorisi ile açıklanır. Koloidal süspansiyonlarda tanecikler arasındaki etkileşimler ve bu etkileşimlerden kaynaklanan kuvvetlerin bilinmesi oldukça önemlidir. Bu kuvvetleri iki grupta toplamak mümkündür (Deryagnin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek, 1943).

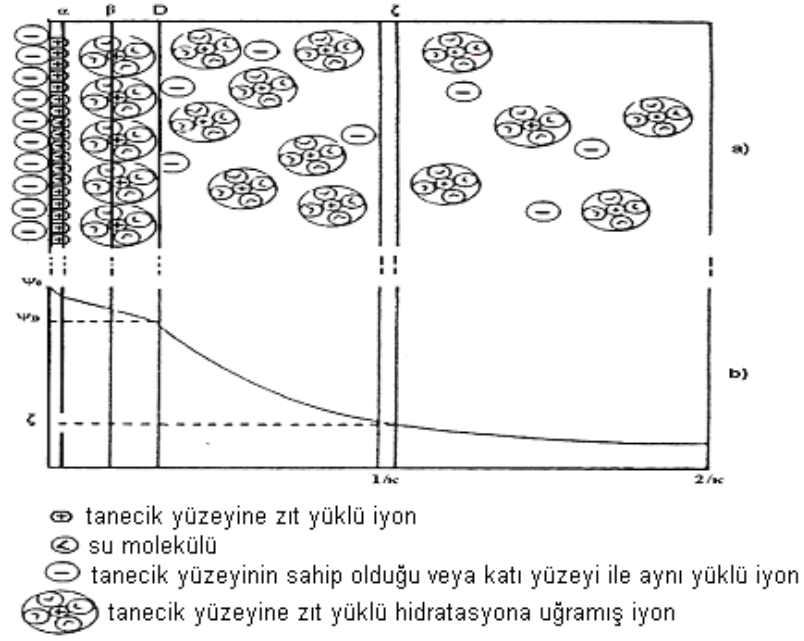
1. DLVO kuvvetler

- Brown hareketi ve difüzyon
- Elektrostatik çift tabaka itmesi
- Van der Waals çekmesi
- Born itmesi

2. DLVO harici kuvvetler

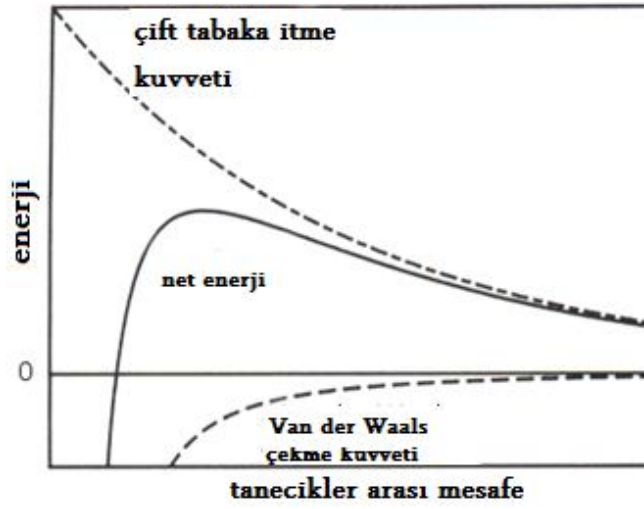
- Hidratasyon kuvvetleri
- Çekici çift tabaka kuvvetleri
- Sterik ve entropik itme kuvvetleri

Taneciklerin süspansiyonda dağılmaları ve reolojik davranışı bu kuvvetlerin dengelenmesi ile ifade edilir. Genel kabul görmüş olan klasik DLVO teorisi, iki tanecik arasındaki net etkileşim enerjisinin, sistemdeki kuvvetlerin (elektrostatik çift tabaka, Van der Waals, Born ve Brownian kuvvetleri) toplamına eşit olduğunu savunmaktadır. Bir taneciğin etrafında, yüzeyi elektriksel yük bakımından dengelemek için yüzeye zıt yüklü iyonlar (counter-ion) yoğunlaşarak bir iyon bulutu oluştururlar (Bkz. Şekil 2.12.). İki tanecik birbirine yaklaştığında aralarındaki iyon bulutu derişiminin artmasıyla oluşan osmotik basınç nedeniyle itme kuvveti oluşur ve tanecikler birbirinden ayrılarak uzaklaşır (dispersiyon). Taneciklerin birbirlerinden uzaklaşma mesafesi, “ debye kalınlığı (mesafesi)” veya “çift tabaka” adı verilen, bu iyon bulutunun kalınlığına bağlıdır (Hiemenz, 1986).



Şekil 2.12. Tanecik-su Ara Yüzeyinde Varsayılan Tabakalar Modeli (a) Yüzeyden Uzaklığa Bağlı Olarak Yüzey ve Zeta Potansiyelleri (b). (α: Helmholtz tabakası; β: Hidrate katyon tabakası; ψ: Yüzey potansiyeli; ζ: Ölçülebilir potansiyel; 1/κ: Debye mesafesi)

Debye kalınlığı, ortamdaki iyon (elektrolit) derişimine bağı olarak değışir. Düşük elektrolit derişimlerinde Debye mesafesi yeterince geniştir, dolayısıyla elektrostatik çift tabaka itme kuvveti, Van der Waals çekme kuvvetinden daha etkin olmakta ve tanecikler birbirini iterek dispersiyona neden olmaktadır. Elektrolit derişimi arttıkça Debye mesafesi kısalır, yani çift tabaka bastırılır. Kritik bir elektrolit derişimine ulaşıldığında, artık, Van Der Waals kuvvetleri, elektrostatik çift tabaka itme kuvvetlerine göre daha etkin hale gelir ve tanecikler arasında birleşmeler (koagülasyon) oluşarak bir ağı yapı kurulmasına neden olur. Tanecikler arasındaki DLVO kuvvetleri, potansiyel enerjisi diyagramlarıyla açıklanabilmektedir (Bkz. Şekil 2.13.).

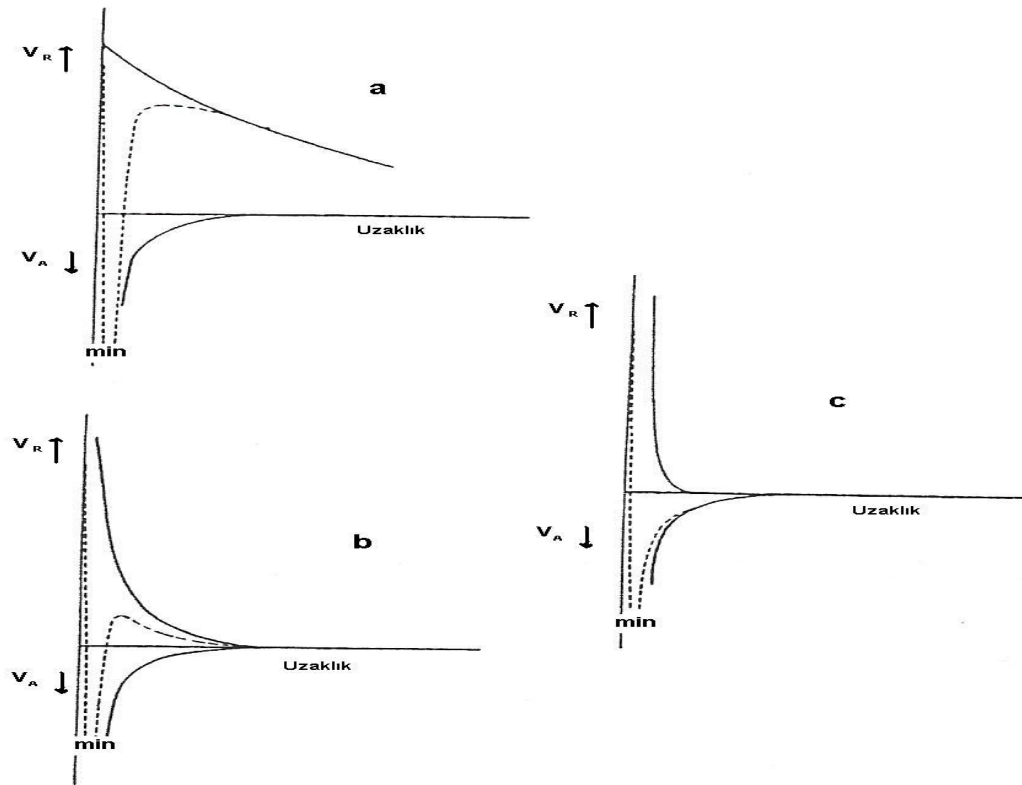


Şekil 2.13. DVLO teorisine göre sistemin kararlılığına etki eden kuvvetler

Bu kuvvetler, taneciklerin birbirlerinden uzaklık durumlarına göre değişim gösterirler. Taneciklerin arasındaki mesafe arttıkça her iki etkileşim enerjisinde de (itme ve çekme enerjileri) azalma meydana gelir. Şekil 2.14.a'da görüldüğü gibi, düşük elektrolit derişimlerinde, net potansiyel eğrisi, yüzeye yakın yerlerde bir minimum (maksimum çekme) vermekte ve daha uzak bir mesafede enerji bariyeri oluşturarak taneciklerin birleşmesini engellemektedir. Derişim artırıldıkça, elektriksel çift tabakanın bastırılması nedeniyle itme kuvvetleri zayıflamakta ve enerji bariyerinin büyüklüğü azalmaktadır (Bkz. Şekil 2.14.b). Yüksek elektrolit derişimlerinde ise taneciklerin birleşmesini engelleyen enerji bariyeri kaybolarak çekme kuvvetleri etkin hale gelir (Bkz. Şekil 2.14.c) (Olphen, 1992).

Hidratasyon kuvvetlerinin varlığı, su içerisinde tanecikler arasındaki etkileşimlerde, kısa mesafelerde (yaklaşık 5 nm) klasik DLVO teorisindeki sapmalar sebebiyle ortaya çıkmıştır. Tanecik yüzeyinde çok iyi bir şekilde yapılanan su moleküllerinin, başka bir taneciğin veya iyonun yüzeyine adsorbe olabilmesi için yüzeyden koparılması gerekmektedir ve bunun için belli bir enerjiye ihtiyaç duyulur. Suyun yüzeyden koparılması için gerekli enerjiye sahip olmayan iyon veya tanecikler, diğer tanecik veya iyonlarla birleşme sağlayamaz. Bu durum birbirlerinden ayrı kalmasına sebep olur, böylece bir itme kuvveti açığa çıkar. Bu kuvvetlerin haricinde, hidrofilik tanecikler arasında, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi çift değerlikli iyonların neden olduğu, Van

Der Waals kuvvetlerinden daha etkin olabilen kuvvetler mevcuttur. Bu “ara tabaka çekici kuvvetler”, özellikle kil minerallerinde, silika tabakalarını bir arada tutan en etkin kuvvetlerdir. Ayrıca, bazı sistemlerde, tanecik yüzeyine adsorbe olan uzun zincirli polimerler, taneciklerin birbirinden ayrı kalmasını sağlayan “sterik itme” kuvvetlerini doğurur. Polimer zincirleri, taneciklerin hareketini sınırlayarak diğer taneciklerin kendisine yaklaşmasına engel olur (Colic et al.,1997).



Şekil 2.14. Tanecikler Arasındaki Uzaklığa Bağlı Olarak Etkileşim Enerji Diyagramları. (a) Düşük elektrolit derişimi, (b) Orta derişimde elektrolit varlığında, (c) Yüksek elektrolit derişimi (V_R : itme enerjisi; V_A : çekim enerjisi)

Koloidal sistemlerin özelliklerinin birçoğu taneciklerin yüzey özelliklerine bağlıdır. Kitosan içeren nanokapsüller üzerine yapılan bir çalışmada, taneciklerin yüzey yükü, elektrokinetik hareketi ve koloidal kararlılığı tamamen kitosan zincirlerinin fizikokimyasal özelliklerine bağlı olduğu belirtilmiştir. Kitosan iskeletli polimerler farklı kimyasal yapıya sahip olabilmektedir. Düşük deasetilasyona (DA) sahip

kitosan molekülü elektrostatik itmelerin olduğu hidrofilik polielektrolit davranış gösterirken, yüksek DA'da ise kitosan yüzeyi kısmi hidrofobik yapıya dönüşür. Böylece hidrofobik ve hidrofilik etkileşimler dengelendiği için moleküller arası itme kuvveti azalır ve polimer yapısı daha esnek bir hale gelir (Santander Ortega et al., 2011).

2.6. Elektrokinetik Özellikler

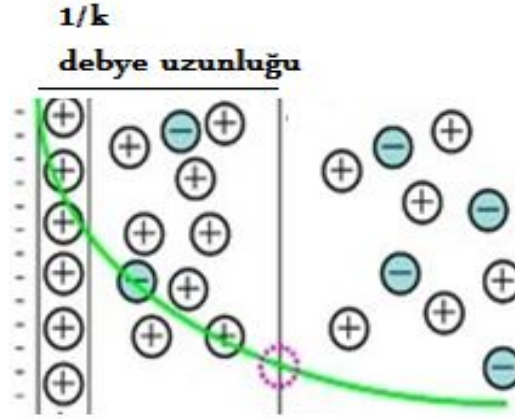
2.6.1. Elektriksel çift tabaka yapısı

EÇT'nin yapısını açıklamak için farklı modeller geliştirilmiştir. Bu modeller;

- Helmholtz (1879) Sabit Tabaka Modeli, [Helmholtz Compact Layer Model]
- Gouy (1910)-Chapman (1913) Dağınık Çift Tabaka Modeli [Gouy Chapman Diffuse Double Layer Model]
- Stern (1924) Modeli
- Grahame (1947) Modeli [Stern-Grahame veya Gouy-Chapman- Stern-Grahame Model]

Bu modeller içerisinde halen en çok kabul gören modellerden birisi olan Stern modeline göre, yüzey elektrik yüküne sahip bir katı tanecik incelenecek olunursa, su veya bir çözelti içerisinde konulan bu katı tanecik yüzeyinde, taneciğin atom yapısından kaynaklanan bir elektriksel potansiyeli vardır. Çözelti içerisindeki zıt işaretli pozitif denge iyonları yüzey yakınında toplanarak bir sabit tabaka (stern tabakası) oluştururlar ve yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar. Denge iyonlarının derişimi tanecik yüzeyinde en fazladır ve yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal haline erişir. Kimyasal dengeye ulaşıldığında, tanecik yüzeyindeki elektrik yükü difüze tabakadaki dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani tanecik yüzey potansiyeli sıfıra inecektir. Bu durum bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhalarına benzetilerek, elektriksel çift tabaka adını almıştır (Şekil 2.15.) (Olphen, 1992). Taneciğin yüzeyinden uzaklaştıkça Stern tabaka içindeki yüzey potansiyeli lineer olarak azalırken, Stern tabakadan sonraki

difüze tabaka içerisinde potansiyel üstel olarak azalır. Süspansiyondaki elektrolit derişiminin artırılması veya düşük değerkli elektrolitler yerine yüksek değerkli elektrolitlerin ilave edilmesi ile difüze çift tabaka bastırılır ve böylece Stern potansiyeli ve zeta potansiyeli düşer.



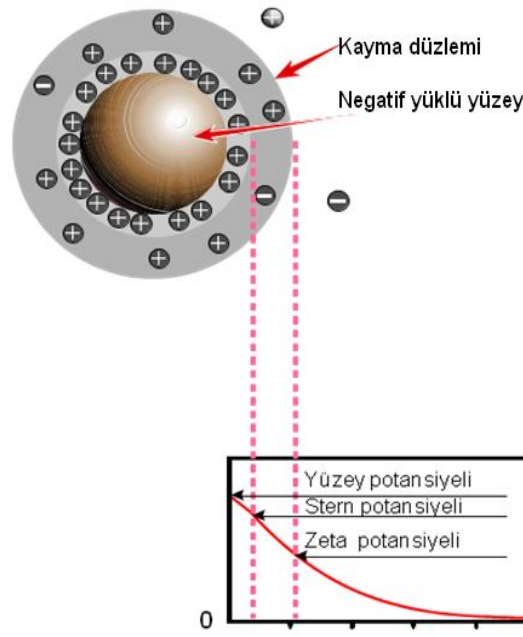
Şekil 2.15. Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi

Aynı molarite ve sabit bir yüzey yüküne sahip çözelti için, katyon değerkliğindeki bir değışim, çift tabaka kalınlığı ve yüzey potansiyelini de etkiler. Katyon değerkliği artarsa, çift tabakanın kalınlığı düşer. Dielektrik sabiti artarsa, çift tabaka kalınlığı artar. Sıcaklıktaki artış, çift tabaka kalınlığında bir düşüşe ve sabit bir yüzey yükü için yüzey potansiyelinde de bir düşüşe neden olur. İlave faktörler iyon boyutu, pH ve anyon adsorpsiyonudur. İyonlar sınırlı boyutludur. Bu nedenle, tanecik yüzeyinin hemen yanında gerçek derişim beklenenden daha az olacaktır. Katyonların hidrate iyon çapı, mümkün olan maksimum derişimi belirler.

2.6.2. Zeta potansiyelin hesaplanması

Zeta potansiyeli “ ζ ”, herhangi bir sıvı içerisinde bulunan bir taneciğin en başta gelen ve en temel özelliklerinden biri olup, tanecikler arasındaki EÇT (Elektriksel Çift Tabaka) veya elektrostatik itme kuvvetlerinin gücünü belirler. Zeta potansiyeli, bir taneciğin elektriksel çift tabakasından birini oluşturan, difüze tabaka içerisinde bulunan kayma düzlemi üzerindeki potansiyelidir. Stern tabakadaki potansiyeli ve yüzey potansiyelini belirlemek için direk olarak deneysel bir metot yoktur ve ancak

ölçülebilen yüzey potansiyeli olarak bilinen zeta potansiyeli belirlenebilmektedir. Zeta potansiyeli Stern potansiyeline oldukça yakındır ve taneciğin yüzey potansiyelinden daha küçüktür. Bir süspansiyondaki tanecikler, yüzey yüklerinin büyüklüğüne göre değil, sahip oldukları zeta potansiyel değerlerinin büyüklüğüne göre birbirleri ile etkileşirler. Süspansiyondaki bir katı taneciğin zeta potansiyelini artırmak veya azaltmak, süspansiyon pH'sının, ortamın iyonik şiddetinin kullanılan dispersant tipinin ve miktarının değişmesiyle mümkün olabilmektedir (Gholabzouri et al., 2006).



Şekil 2.16. Su ortamındaki bir katı taneciğin elektriksel çift tabaka yapısı ve zeta potansiyeli

Zeta potansiyel matematiksel olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$U \text{ (mobilité)} = \text{Hız} / \text{Elektriksel Alan} = V / E = (\text{m/s}) / (\text{volt/m})$$

Bu Elektroforetik Mobilité aşağıda verilen eşitlikler ile Zeta Potansiyele çevrilir;

$$U = \left(\frac{\zeta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_o}{1,5 \cdot \eta} \right) \times f(\kappa a) \quad (2.2)$$

$\kappa a \ll 1$ (Elektrolit derişimi düşük ve a küçük), $f(\kappa a) = 1$

$$U = \left(\frac{\zeta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_o}{1,5\eta} \right) \quad \text{Huckel Denklemi} \quad (2.3)$$

$\kappa a \gg 1$ (Elektrolit derişimi yüksek ve a büyük), $f(\kappa a) = 1.5$

$$U = \left(\frac{\zeta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_o}{\eta} \right) \quad \text{Smoluchowski Denklemi} \quad (2.4)$$

Burada;

$f(\kappa a)$: Düzeltme faktörü (Elektroforetik Rötör ile ilgili)

ϵ_r : Ortamın statik dielektrik sabiti veya relatif geçirgenliğı (birimsiz)

ϵ_o : Boşluğun (veya vakumlanmış havanın) geçirgenliğı ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$)

η : Ortamın viskozitesi (Poise) ($1 \text{ Poise} = 0,1 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

ζ : Zeta potansiyel (V),

κ : Debye-Huckel Parametresi ($1/\text{m}$),

a: Taneciğın çapı (m)

Bu parametreleri kullanarak zeta potansiyel hesaplanabilir (Gholabzouri et al., 2006).

Çok küçük tanecikler için seyreltilmiş solüsyonlar içinde $DL(1/k)$ ' nın kalınlığı geniştir, $\kappa a \ll 1$ ve $f(\kappa a) = 1$ 'dir. (Huckel Denklemi)

Daha çok derişik solüsyonlar içinde çok büyük taneler için $\kappa a \gg 1$ ve $1/k$ küçüktür ve $f(\kappa a) = 1.5$ 'tir. (Smoluchowski Denklemi)

Zeta potansiyel ölçümü için 4 teknik vardır. Bu teknikler;

- Elektroforez (Electrophoresis)
- Elektroosmoz (Electroosmosis)
- Akım Potansiyeli (Streaming Potential)
- Sedimentasyon Potansiyeli (Sedimentation Potential)

Bu tekniklerden elektroforez, en iyi bilinen ve bir taneciğın zeta potansiyel ölçümlerinde en yaygın olarak kullanılan tekniktir. Yüklü bir tanecik ister nano boyutta ($<100 \text{ nm}$) ister koloidal boyutta ($<1 \text{ }\mu\text{m}$) ve isterse ince boyutta ($<100 \text{ }\mu\text{m}$)

olsun, bir hücre içerisinde bulunan iletken bir çözelti içerisinde konulup bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektriksel alan (potansiyel) uygulandığında tanecikler kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket edecektir. Bu hareketin hızı ise taneciğin zeta potansiyeli ile doğru orantılıdır. Yani taneciğin zeta potansiyeli ne kadar yüksek ise taneciğin hareket hızı da o oranda yüksek olacaktır.

Polipirol ve polianilin içeren kompozitlerin su-metanol karışımında koloidal kararlılığı araştırılmıştır. Elde edilen zeta potansiyeli değerleri incelendiğinde, izoelektrik nokta gözlenmemiş ve geniş pH aralığında negatif bölgede kalmıştır (Han ve Armes, 2003). Santander Ortega et al. (2011), tarafından yapılan çalışmada, yüksek ve düşük molekül ağırlığına ve farklı deasetilasyon derecesine sahip kitosanın, pH=6 ortamında NaCl, CaCl₂ ve MgCl₂ içeren sulu çözeltilerinde zeta potansiyelinin 28,7–56,8 mV aralığında değiştiği rapor edilmiştir.

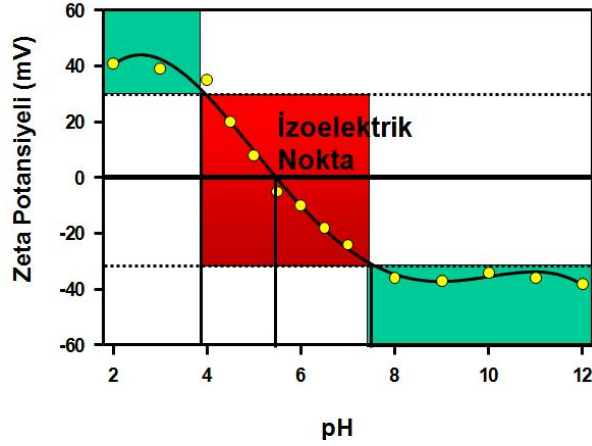
2.6.3. Zeta potansiyelini etkileyen faktörler

pH değişiklikleri, iletkenlik (derişim ve/veya tuzun tipi) ve katkı maddesinin derişimindeki değişiklikler (örneğin iyonik sürfaktant, polimer) zeta potansiyelini etkileyen en önemli faktörlerdir. Bir ortamda dağılmış haldeki taneciklerin zeta potansiyelinin yukarıdakilerden herhangi birinin bir fonksiyonu olarak ölçümü, azami kararlılık sağlamak için ürünün formülasyonu veya sistemin flokülasyonu için en uygun koşulları belirlemek için kullanılabilir.

2.6.3.1. pH etkisi

Zeta potansiyelini etkileyen faktörler arasında en önemlisi pH'tır. pH olmadan belirlenen bir zeta potansiyeli değeri anlamsız bir sayıdır. Negatif zeta potansiyeline sahip bir süspansiyon içinde bir tanecik hayal edersek eğer, ortama fazla alkali (baz) ilave edilirse, tanecikler daha fazla negatif yüklenmeye meyilllenirler. Asit ilave edilirse, yükün sıfır olacağı bir noktaya ulaşılabacaktır. Daha fazla asit ilavesi, pozitif yükün oluşmasına sebep olur. Zeta potansiyelinin pH ile değişim eğrisi, düşük pH'larda pozitif ve yüksek pH'larda negatif zeta potansiyeli değerini gösterecektir

(Şekil 2.17.). Eğrinin sıfır zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olabilir ki bu noktaya izoelektrik nokta denir (Han and Armes, 2003) ve pratik bir bakış açısından çok önemlidir. Bu nokta, normalde koloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır.



Şekil 2.17. Zeta potansiyelinin pH ile değişiminin şematik gösterimi

2.6.3.2. Potansiyel tayin edici iyonlar, PTİ

Potansiyel Tayin Edici İyonlar, taneciklerin yüzey yükünü meydana getiren ve onların yüzey potansiyelinin veya zeta potansiyelinin işaretini negatiften pozitif veya pozitiften negatife çevirebilen iyonlardır. BaSO_4 , CaCO_3 , CaF_2 , AgI vb. çözünebilir iyonik katılarda PTİ'ler bu katıları oluşturan kafes iyonlarıdır ki bunlar Ba^{+2} , SO_4^{-2} , Ca^{+2} , CO_3^{-2} , F^- , Ag^+ , I^- . Metal oksitler (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 vb.), metal hidroksitler ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SiOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vb.), kil mineralleri, bazı hidrofobik mineraller (kömür vb.) ve yapısında karboksil (COOH), hidroksil (OH) ve amin (NH_2) gibi aktif gruplar içeren polimerler (kitosan, kitin, selüloz vb.) için H^+ ve OH^- iyonları potansiyel tayin edici iyonlardır.

2.6.3.3. Etkisiz iyonlar

Bu tür iyonlar EÇT'nin Stern tabakası içerisine giremez yani spesifik bir adsorplanma yapamaz ve dolayısıyla taneciğin yüzey yükü işaretini değiştiremezler. Ancak, sadece EÇT'yi bastırmak suretiyle zeta potansiyelini düşürürler. Mesela Alümina taneleri için Na^+ , Cl^- ve NO_3^- iyonları etkisiz iyonlardır. Etkisiz iyonlar genelde tanelerin sıfır yük noktasının tayininde kullanılmaktadır. Zeta Potansiyeli

ölçümleri genelde iletken bir sıvı oluşturmak için sabit bir etkisiz tür içeren tuz derişiminde yapılır, örneğin 10^{-3} M NaCl veya KNO_3 olabilir.

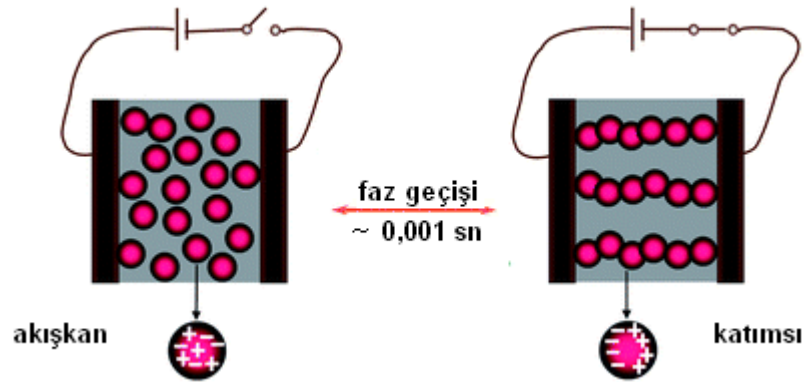
2.6.3.4. Özel olarak adsorplanmış iyonlar

Bazı iyonlar tane yüzeyine karşı özel bir ilgiye sahip olurlar ve kulombik ve kulombik olmayan kuvvetler yardımıyla stern tabakası içerisine çekilerek yüzeye sıkıca adsorplanırlar. Bu tür iyonlara özel olarak adsorplanmış iyonlar adı verilir. Spesifik adsorpsiyon için gerekli şart iyonların yalın (dehidrate) halde olmaları ve yeterli şart ise tane-iyon arasında (bir tür kimyasal bağı sağlayan) kovalent çekim güçlerinin bulunmasıdır. Genelde anyonlar katyonlara göre daha güçlü özel adsorpsiyon oluştururlar. Anyonların dehidrate iyonik çapı arttıkça özel adsorpsiyonu da artar. (anyon çapı: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, katyon çapı: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$) fakat bu durum her zaman ve her yerde geçerli olmayabilir.

Gumus et al. (2011), tarafından yapılan bir çalışma, Politiyofen(PT)/Boraks iletken kompozitinin sentezi, karakterizasyonu ve koloidal özelliklerinin incelenmesi üzerinedir. Kompozitin koloidal özelliğinin belirlenmesinde önemli olan zeta potansiyeli üzerine sıcaklık, zaman, pH, çeşitli yüzey aktifler ve elektrolit etkileri 0,1 g/L polimer derişiminde incelenmiş ve elde edilen sonuçlardan, kompozitin zeta potansiyeli üzerine sıcaklığın çok düşük bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Kompozitin koloidal kararlılığı ($\zeta = -66,5$ mV) PT homopolimere göre daha yüksek bulunmuştur. Katyonik ve anyonik yüzey aktifler zeta potansiyelde önemli değişimler gösterirken iyonik olmayan yüzey aktifler etki göstermemiştir. PT/Boraks iletken kompoziti koloidal olarak kararlı bir akıllı malzemedir ve bu kararlılık elektoreolojik özelliklerinin incelenebilmesi için yeterlidir. Zeta potansiyeli, Na^+ ve Ba^{+2} ilavesi ile pH<4 pozitif değere, pH>4 negatif değere kaymıştır. Ayrıca, Ba^{+2} iyonları elektriksel çift tabakayı Na^+ iyonlarına göre daha çok bastırdığından dolayı daha pozitif zeta potansiyeli göstermiştir.

2.7. Elektoreoloji ve Elektoreolojik Akışkanlar

Maddenin mekanik kuvvetler etkisindeki deformasyonunu ve akış özelliklerini inceleyen bilim dalına reoloji denir. Genel olarak, akışkan molekülleri ile akış yüzeyleri arasında oluşan sürtünme kuvvetlerinin akış özelliklerine etkisini inceler. Elektoreoloji (ER) ise elektrik alan kuvveti (E) etkisi altında bir akışkanın, akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği bilim dalıdır. ER etki olarak bilinen bu değişim birkaç milisaniye içerisinde ya sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç ya da sıvının katıya dönüşümü şeklinde kendisini gösterir. Bu davranışları gösteren sıvı veya dispersiyon sistemleri elektoreolojik akışkan (ERA) olarak adlandırılır. ERA'lar E ile reolojik özelliklerin (viskozite, gerilim verimi, kayma modülü vs.) kontrol edilebilmesi ve elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürebilmesi nedeniyle hareketli cihazlarda kullanılabilen akıllı malzemelerdir (Hao, 2001 ; Lu and Zhao, 2002). ERA'lar yarı iletken bir malzemeden hazırlanan taneciklerin ya da yarı iletken sıvı bir malzemenin (genellikle sıvı kristal malzemeler) yalıtkan bir ortamda dağıtılması ile elde edilirler. ERA'lar, çeşitli endüstriyel alanlarda elektrik ve mekanik ara birimler olarak kullanılabilirler. Örnek olarak otomotiv endüstrisinde debriyaj ve fren, titreşim sönümleyici sistemlerde, robotların eklem yerlerinde ve askeri amaçla da kullanılabileceği bildirilmiştir.



Şekil 2.18. Yalıtkan yağ içerisinde dağılmış taneciklerin elektrik alan varlığında ve yokluğunda oluşan faz geçişlerinin şematik gösterilişi

ER etki ilk kez Winslow (1949) tarafından rapor edildikten sonra potansiyel uygulama alanları itibarıyla çoğu akademik ve endüstriyel alanlarda oldukça ilgi

toplamıştır ve yapılan çalışmaların 1980'lerden sonra hız kazandığı görülmektedir. Bu alandaki sınırlayıcı ana faktör bir bütün olarak üstün performans gösterebilecek ERA'ların sentezlenememiş olmasıdır. Bazı uygulama alanlarında özellikle düşük sıfır alan viskozitesi (E uygulanmadığı andaki akışkanın viskozitesi) olan ve yüksek randıman gösteren sıvılara ihtiyaç vardır. Ayrıca ERA'ların koloidal kararlılık gösterebilmeleri, artık bırakmamaları ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre kullanılabilir kararlılıkta olabilmeleri istenir (Ünal, 1994). Üç tür ER etki mevcuttur. ERA'nın reolojik özellikleri E uygulandığında artış gösteriyorsa pozitif ER etki, azalıyorsa negatif ER etki olarak adlandırılır. Hem pozitif hem de negatif ER etki UV ışınları ile artıyorsa foto-ER etki olarak adlandırılır. Pozitif ER etki geniş potansiyel uygulama alanlarına sahipken negatif ER etki viskozite azalması gösterdiğinden daha az uygulama alanına sahiptir (Hao, 2001). Bundan sonraki bölümlerde ER etki olarak pozitif ER etki kastedilmiştir.

2.7.1. ERA'ların reolojisi

Bir katının akış davranışı, deformasyon sonucunda boyutlarındaki değişim ile olurken sıvılarda ise malzemenin akışı deformasyon olarak tanımlanır. Bir başka deyişle sıvılar için reoloji, akışkanlığın bilimidir. Reolojinin temel parametreleri, kayma gerilimi (τ), kayma hızı ($\dot{\gamma}$), kayma gerinimi (γ), dinamik viskozite (η) ve kinematik viskozitedir (ν). Kayma gerilimi, kuvvetin (F) etkin alana (A) bölünmesi ile hesaplanabilir (Eşitlik 2.5.):

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

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

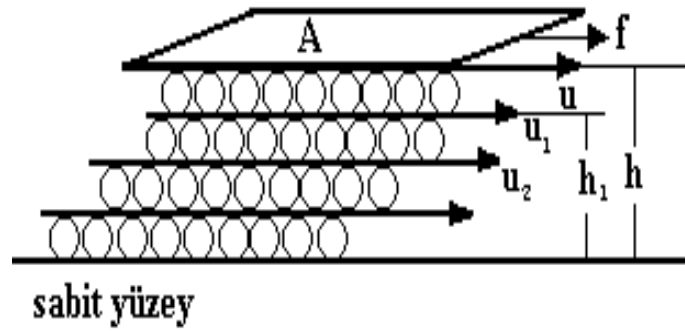
Bir viskoz akışkanın deformasyonu, $\dot{\gamma}$ ile τ bağlıdır. Kayma gerilimi ve kayma hızı bilindiği zaman η ve ν hesaplanabilir:

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

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

ρ : yoğunluk (kg/m^3)

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Şekil 2.19.'da viskozite olayı fiziksel olarak gösterilmektedir (Choi et al., 1997).



Şekil 2.19. Viskozite olayı. f: sürtünme kuvveti, A:Yüzey alanı, u: bağıl hız, h: tabaka kalınlığı

Newton'a göre viskozite Eşitlik 2.6'da verildiği gibi tanımlanmaktadır. Burada olduğu gibi viskozitenin kayma hızından bağımsız olması durumunda akışkan Newtonian'dır. ER özellik gösteren akışkanlar, Newtonian davranıştan sapma gösterirler ve Non-Newtonian akışkan olarak adlandırılırlar. Bu durumda kayma gerilimi, kayma hızının üstel fonksiyonu olarak değişir. Reolojik akışkanlar için, kayma gerilimi aşağıdaki Eşitlik 2.8. ile hesaplanabilir:

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

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

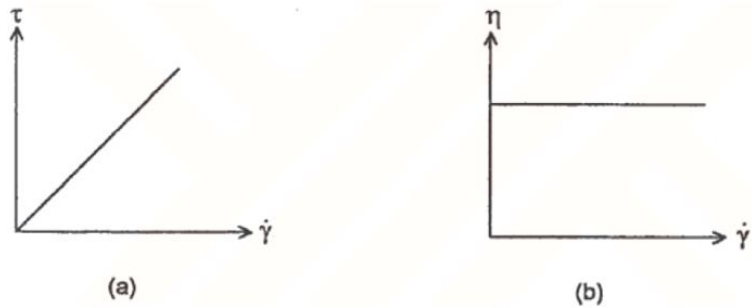
Bir akışkanın ER yanıt vermesinin sebebi, sürekli faza uygulanan sabit E ile birlikte dağılmış parçacıkların polarize olmasıdır. E uygulanmasıyla komşu parçacıklar birbirini çekmekte, elektrotlara dik lif yapıları oluşmaktadır. Oluşan bu yapılar, süspansiyonun reolojisinde önemli değişiklikler meydana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

2.7.1.1. Newtonian akışlar

Kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki doğrusal ise ve viskozite sıcaklığa ve basınca bağlı olmasına karşın sabit bir değer alıyorsa bu tip akışlara newtonian akış denir. Bu tür akışta kayma gerilimi ve kayma hızı grafiği sabit sıcaklık ve basınçta sıfırdan başlayan doğrusal bir eğridir. Matematiksel ifadesi;

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

ile verilir. Grafiğin eğimi viskozitenin değerini verir. Viskozite, kayma hızı ile değişmez. Akışkandaki gerilim kayma işleminin kesilmesi ile kaybolur. Hava, su ve çok sulu kil süspansiyonları örnek verilebilir.



Şekil 2.20. Newtonian akış için a) kayma gerilimi-kayma hızı, b) viskozite-kayma hızı grafikleri

2.7.1.2. Newtonian olmayan akışlar

Kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki ilişkinin doğrusal olmadığı akışlara newtonian olmayan akış denir. Bu tür akışlarda viskozite değeri sabit değildir, kayma hızı veya kayma gerilimi ile değişir. Matematiksel ifadesi şu şekilde olur;

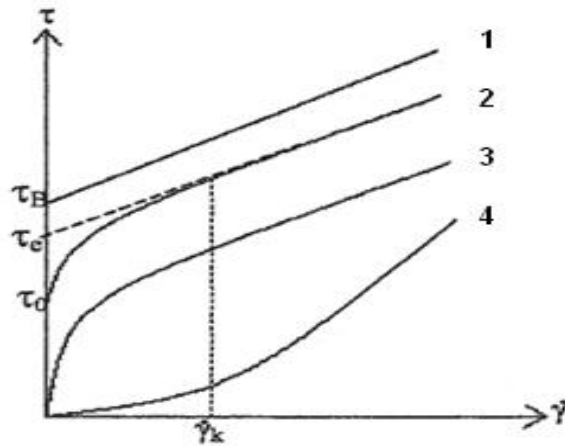
$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.10)$$

τ_0 :başlangıçtaki kayma gerilimi, n : akış davranış indeksi, η : değişken viskozitedir.

Newtonian olmayan akışlar, kayma hızı ile viskozite arasındaki ilişki göz önüne alındığında, zamana bağımlı ve zamandan bağımsız akışlar olarak iki gruba ayrılır.

Newtonian olmayan zamandan bağımsız olan akışlar;

1. İdeal plastik (Bingham) akış
2. Pseudo plastik Bingham akış
3. İncelen (pseudo plastik) akış
4. Yoğunlaşan (dilatant) akış olarak bilinir.



Şekil 2.21. Newtonian olmayan akışta kayma hızı-kayma gerilimi ilişkisi

Bu akışlar içerisinde ER akışkanlar için geçerli olan akış Bingham türü akıştır. Bingham plastik akış olarak da bilinen ideal plastik akış statik koşullar altında katı gibi davranan akışkanların hareketidir. Akma olayının başlaması için önce bir miktar kuvvet uygulanması gerekmektedir. Bu kuvvetin oluşturduğu kayma gerilimi değerine akma gerilme noktası (τ_B) denir. Bu nokta doğrusal kısmın ekstrapolasyonu ile elde edilir. Bu değerden sonra kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki oran doğrusal olarak değişir. Orantı katsayısı plastik viskozite olarak adlandırılır.

Bir ER akışkanın reolojik özellikleri, E uygulandığında, Newtonian'dan Bingham türü akışa geçiş sergiler. ER akışkanın herhangi bir E değerinde kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki bağıntı, Eşitlik 2.11. ile verilmektedir (Block and Kelly, 1988).

$$\tau = \tau_E + \eta_s (\dot{\gamma})^n \quad (2.11)$$

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

$$\tau = \tau_y + \eta \left(\frac{du}{dy} \right)^n, \text{ eğer } \tau > \tau_y \text{ ise} \quad (2.12)$$

Burada, τ_y limit akma gerilimi ve $(du/dy)^n$ akma oranının hız gradientidir. Bu eşitliğe göre $n = 1$ olduğunda reolojik davranışlar Newtonian, $n < 1$ olduğunda kayma incilmesi türünden, $n > 1$ olduğunda ise kayma kalınlaşması türünden Non-Newtonian olarak adlandırılır.

2.7.2. ERA'larda yapı oluşumu

Elektoreoloji ile ilgili yapılan çalışmalar ışığında ER etkiyi açıklamada birçok model önerilmiş ve nicel çalışmalarla da desteklenmeye çalışılmıştır. Bunun yanında günümüzde ER etkinin mekanizmasını açıklamada ortak bir görüş birliğine

varılamamıştır. Bunun nedeni akış ve E etkisindeki derişik süspansiyonların tek başına modellenmesinin teorik, reolojik ve dielektrik problemleri birlikte içermesidir. Bunun yanında ER etkinin, E varlığında gerçekleşen polarizasyondan kaynaklandığı belirtilmektedir (Liua et al., 2011). Elektoreolojik akışkanların E etkisiyle katılaşması şöyle açıklanır: süspansiyonlara uygulanan E etkisiyle hemen hemen tüm tanecikler, zıt yüklü kutuplarının yan yana dizildiği bir yapı oluşturur. Bu zıt kutuplar arasındaki çekim kuvveti, parçacıkları birbirine yapıştırır. Birbirini izleyen parçacıklar tıpkı ipe dizilen zincirler gibi uç uca eklenerek sıralanır. ERA içerisinde parçacıklar tarafından oluşturulan zincirler akışkan kabının bir ucundan diğer ucuna doğru hızla büyür. ER etki bu zincirlerden meydana gelen kayma geriliminden kaynaklanır. Süspansiyonun kayma gerilimi büyük ölçüde tanecik hacim kesrine bağlıdır. Akışkan içerisindeki dağılmış tanecik hacim kesri ne kadar fazla ise, akışkanın kayma gerilimi de o kadar fazladır. Winslow ve ardından diğer araştırmacılar yaptıkları deneylerde ER akışkanların içerisindeki taneciklerin E ile lif yapısı oluşturduklarını gözlemlemişlerdir (Whittle, 1989). ER akışkanların durgun olduğu durumlarda, diğer elektrik sistemlerinde olduğu gibi, akışkan içerisindeki taneciklerin elektrik alan etkisiyle Şekil 2.22’de görüldüğü gibi polarlanıp zincir oluşturarak assosiasyona uğramaları beklenilmektedir (Hollmann, 1950). Kullanışlı ER etkiler gösterebilen sistemlerin karakterizasyonunda birtakım güçlükler gözlenir. Öncelikle ER etki çözücü ve tanecikler arasındaki büyük dielektrik farkı ile yakından ilgilidir. Dış E etkisi altında bu fark süspansiyon içerisinde homojen olmayan elektrik alanlar meydana getirir. Bu da ER akışkanı zincir şeklinde assosiyeye olmuş veya lif şeklini almış yapılara götürür. ER aktivitesi gösteren süspansiyonların viskoziteleri E ’deki artışa bağlı olarak artar. Bunun nedeni süspansiyon içerisinde bulunan ve elektriksel olarak uyarılmış tanecikler arasındaki etkileşimler ve hidrodinamik kuvvetlerdir.

Choi (1999)’nin yaptığı çalışmada, kitosan içeren süspansiyonların ER özellikleri araştırılmış ve ER etkiye elektrik alan kuvveti, hacim kesri, kayma hızı ve sıcaklık değişkenlerinin etkisi incelenmiştir. Kitosan yapısındaki polar amino grupları nedeniyle uygulanan E ile ER yanıt (Bingham türü akış) göstermiştir. Kayma geriliminin de E^2 ve hacim kesri ile doğrusal değiştiği rapor edilmiştir.

2.7.3. ER davranışı etkileyen parametreler

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

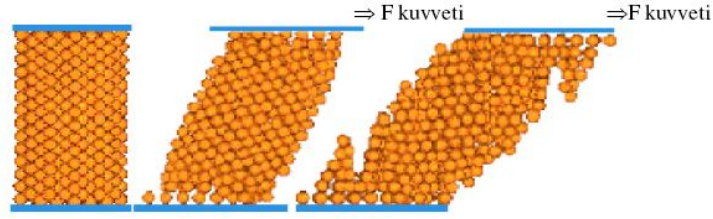
Elektrik alan kuvveti, E ;

ER akışkanda, E uygulanmadan önce süspansiyondaki tanecikler rastgele dağılmışlardır. E uygulandığında polarize olmuş tanecikler etkileşir ve zincir oluşumu veya lif yapısı gözlenir. Bu olay tersinir olup, E uygulanınca akışkan katılaşır, E kaldırılınca akışkan tekrar sıvı hale dönüşür. Bu dönüşüm iyi bir ERA'da milisaniye mertebesinde gerçekleşir. ER aktifliğin ilk gözlemlendiği E değerine ise eşik enerjisi (E_t) denir. ERA bu kritik değerin altında ER etki göstermez. E ile τ 'nın doğrusal olarak arttığı bulunmuştur (Stangroom, 1983). Bununla beraber diğer araştırmacılar gerilimin E 'nin karesi ile doğru orantılı olması gerektiğini belirtmişlerdir (Winslow, 1947 ; Xu and Liang, 1991). E genellikle 0–10 kV/mm arasında olabilmektedir.

Kayma hızı, $\dot{\gamma}$;

Viskoz akışta deformasyon $\dot{\gamma}$ ile τ değerine bağlıdır. $\dot{\gamma}$ ile τ doğru orantılıdır. Bu orantının sabiti ise η değerini verir. Eğer η kayma hızından bağımsız ise sıvı Newtonian veya ideal akışkan özelliğini gösterir. Bazı durumlarda ise η , kayma hızındaki değişime bağlıdır. Pek çok durumda $\dot{\gamma}$ 'daki artış ile η 'nın azaldığı görülmüştür. Bu duruma “kayma incelmesi” veya “geçici viskozite kaybı” denir. $\dot{\gamma}$ 'daki artış ile η 'nın artış gösterdiği duruma ise “kayma kalınlaşması”, bu tür özellik gösteren akışkanlara da “dilatant akışkanlar” denir. ERA'lara E uygulandıktan sonra polarize olan tanecik yapılarında, belirli bir $\dot{\gamma}$ 'da τ uygulandığında devrilme gözlenir. Şekil 2.22'de görüldüğü gibi kaydırma kuvvetinin

etkisi ile tanecikler yer değiştirir fakat yüklü tanecikler birbirini çekmeye devam ederler.



Şekil 2.22. İki paralel plaka arasındaki ERA'ya uygulandığında ERA'da gözlenen yapı değişimi

Elektrik alan frekansı, f ;

Belirgin bir ER etki elde etmede çoğu zaman dc elektrik alan kullanılır. ER etkinin mekanizması ve ERA'nın karşılık verme zamanını belirlemek için daha çok ac elektrik alan tercih edilir. Bir ERA'nın karşılık verme zamanı ≤ 1 ms olduğundan, η ve τ 'nın frekansın artması ile azalması beklenir, bununla beraber yüksek f 'de E değişiminin f 'ye etkisi yoktur (Hao, 2002). Frekansın ER etki üzerine etkisi değişkenlik göstermektedir. Gumus et al. (2011a), PT/boraks/SO sistemi ile yaptıkları bir çalışmada 20 Hz'e kadar f artışı ile τ 'nın hızla bu f değerinden itibaren ise yavaş arttığını rapor etmişlerdir. Ayrıca, süspansiyonda ER gerilim kaybı olmadığını belirtmişlerdir.

Tanecik iletkenliği, σ ;

Bir dış E altında ER etkinin artmasında polarizasyonun önemli bir rol oynadığı bilinir. Burada tanecik dielektrik özellikleri ve iletkenliği ER etkinin oluşumuna neden olur. Yapılan bir çalışmada taneciklerin 10^{-5} - 10^{-8} S/m iletkenliğe sahip olduklarında iyi bir ER etki göstereceği belirtilmiştir (Block and Kelly, 1988). Yüksek iletkenliğe sahip taneciklerin yüksek E değerlerinde elektriksel olarak bozulmaya uğradığı belirtilmektedir. Aynı zamanda ER etki üzerine ERA'nın akım yoğunluğu ve karşılık verme zamanı da etkindir ve taneciklerin iletkenliği ile deneysel ve kuramsal olarak ters orantılıdır (Atten et al., 1997).

Tanecik dielektrik özelliği, ε ;

ER etkinin mekanizması üzerine yapılan incelemelerde polarizasyonunun önemli bir rol oynar ve taneciklerin dielektrik özellikleri polarizasyon üzerine oldukça etkilidir. Araştırmacılar, parçacık polarizasyonunun kompleks dielektrik sabitiyle ilgili olduğunu belirtmişlerdir.

$$\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon'' \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte; ε' dielektrik sabiti ve ε'' ise dielektrik kaybı faktörüdür. Polarizasyondaki iki parametrenin, yüksek ER davranışı için anahtar olabileceği düşünülmektedir. Bu mekanizma ile yüksek ER aktif materyallerin ara yüzey polarizasyon yöntemi ve tüm ER aktif davranışları açıklanabilmektedir. Gehin ve arkadaşları 10^{-9} S/m iletkenliğe sahip olan silika süspansiyonlarının $f = 1000$ Hz frekansta dielektrik sabitinin 2,68 olduğunu ve yüksek bir ER performans gösterdiğini rapor etmişlerdir (Gehin et al., 2004).

Tanecik hacim kesri, ϕ ;

Elektrik alan uygulandığında süspansiyonda büyük bir ER karşılığı alabilmek için, hacim kesrinin çok yüksek olmadığı kararlı bir süspansiyona ihtiyaç vardır. ER akışkanı hazırlamadaki güçlüklerden birisi de uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökmeye karşı direncinin korunamamasıdır. Bir ER süspansiyonda okunan gerilim ve viskozitenin büyüklüğünün değişimi tanecik hacim kesrine bağlıdır. Sahin ve arkadaşlarının polipirool süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada hacim kesri arttıkça ER aktivitenin arttığı rapor edilmiştir (Sahin et al., 2002). Bu artış derişimin artmasıyla polarizasyon kuvvetlerinin artış göstermesini ve buna bağlı olarak ER aktivitenin artışı ifade eder.

Sıcaklık ;

Sıcaklık iki nedenden dolayı ER etkiyi değiştirebilir. Birincisi, sıcaklık süspansiyonun polarizasyonunu, iletkenliğini ve dielektrik sabitini değiştirebilir. İkincisi, sıcaklık artışı ile taneciklerin termal hareketliliği etkilenir, Brown

hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı zayıf hale gelirse ER etkide azalmalar gözlenir. ER etkinin sıcaklıkla zayıflaması ya da güçlenmesi mevcut sıcaklıkta hangi etkenin baskın olmasına bağlıdır. Yaş ERA'ların -20 ile +70°C sıcaklık aralığında suyun donması ve buharlaşması ihtimalinden dolayı dar bir çalışma aralığına sahip olduğu bilinmektedir. Susuz ERA'larda ise birçok ER malzeme iyonik yapılardan sentezlendiğinden dolayı yüksek sıcaklıkta büyük ER aktivite sağlanamaz (Hao, 2002).

Promoter;

Süspansiyonların bazılarında ER etkisini gözleyebilmek veya arttırabilmek için eser miktarda su gibi polar sıvılara ihtiyaç vardır. Bu tür sıvılara “promoter” (teşvik edici) adı verilir. Bu sıvılar polarizasyonu sağlar ve akışkanı ER aktif hale getirir. Bununla birlikte promoter varlığı süspansiyon ortamının iletkenliği arttırır ve ERA'ların uygulanma alanlarında güçlükler doğurur (Deinaga and Vinogradov, 1984). Bu durum ER akışkanların potansiyel uygulanma alanları için ciddi bir sınırlayıcı etkidir. Bu aşamada son zamanlarda sentezlenmiş olan bazı kuru (ER aktivite için eser miktarda suya veya herhangi bir polar sıvaya ihtiyaç göstermeyen) ER akışkanların istenen bütün özellikleri göstererek yaş ER akışkanların yerini alacağı yönünde pek çok çalışma rapor edilmiştir (Hong et al., 2003).

Tanecik boyutu;

ER etkinin bir süspansiyondaki tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Süspansiyona bir *E* uygulandığında, bu etkileşimler sonucunda tanecikler zincir yapısı oluşturur. Süspansiyon yapısının yerçekimine karşı dayanıklı ve koloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük ve tanecikler arası etkileşimlerin büyük olması tercih edilmektedir. Literatürde ER aktivite gösteren tanecik büyüklükleri 0,1–100 µm arasında rapor edilmiştir (Choi, 1999).

2.7.4. Sürünme testleri

Sürünme (creep), uzun süre gerilim altında kalmaktan dolayı malzemenin içinde tersinmez deformasyonların birikmesi sonucu malzemedeki yapı taşlarının birbiri üzerine akmasına denir. Sürünme katılarda gözlenen bir deformasyondur. Deformasyon türleri ikiye ayrılabilir. Bunlar tersinmez (viskoz) deformasyonlar ve tersinir (elastik) deformasyonlardır. Polimerlerde gözlenen ve ilginç olan durum ise, bir polimerin aynı anda hem tersinmez hem de tersinir deformasyon gösterebilmesidir. Zamana bağımlı olan tersinmez deformasyonlara örnek olarak cam macununun akması, zamandan bağımsız olan tersinir deformasyonlara örnek olarak ise lastiğin gerilip bırakılmasını örnek olarak verilebilir. Her iki durumda da gözlenen deformasyon, madde üzerine uygulanan gerilim sonucu meydana gelir. Bu nedenle polimer yapılarında görülen sürünme olayı visko-elastik karakterdedir (Abujdail and Bruun, 1996). Polimerlerin, özellikle amorf polimerlerin, zaman bağımlı mekanik davranışları, moleküllerin birbiriyle olan karmaşık ilişkisinden kaynaklanmaktadır. ERA'daki akma olayının mekanizmasına aydınlatma adına yapılan sürünme testleri üzerine literatürde az sayıda çalışma bulunmaktadır.

2.7.5. ERA'ların kullanıldığı yerler

Pozitif ER etkinin yaklaşık 65 yıl önce rapor edilmesinden buyana ERA'ların birçok uygulama alanları ortaya çıkmıştır. Bunun yanında negatif ER ve foto-ER etkinin kullanıldığı uygulamalar henüz rapor edilmemiştir. Bugüne kadar ERA'ların kullanıldığı birçok araç önerilmiş ve patentleri alınmıştır. Debriyaj, fren, titreşim sönmeyen sistemler, hareket sağlayan sistemler, hidrolik valfler ve robot kontrollü sistemler uygulama alanlarına örnek verilebilir (Li et al., 2007). Bunlara ilave olarak fotonik kristal algılayıcı, lamba anahtarı, mekanik cilalayıcı, monitörler, mürekkepli yazıcılar, insan kas simülatörleri, mekanik algılayıcılar ya da sismograflar gibi ERA'ların kullanılabileceği birçok alan da literatürde önerilmiştir (Xu et al., 2000; Hao, 2002).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Deneyde kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Monomerler damıtılarak, diğer kimyasallar bir ön işleme tabi tutulmadan temin edildiği haliyle kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler ve üretici firmaları

Kimyasal Maddeler ve özellikleri	Üretici Firma
Kitosan (Brookfield η = 200.000 cps, orta molekül ağırlığında, %99 saflıkta)	Aldrich
Anilin(ρ = 1,02 g/mL, %99,5 saflıkta)	Merck
Pirol (ρ = 0,97 g/mL, %97 saflıkta)	Merck
Tiyofen (ρ =1,065 g/mL, %99 yüksek saflıkta)	Acros Organics
Demir (III) Klorür (Susuz, %98 saflıkta)	Merck
Amonyum persülfat (%97 saflıkta)	Riedel-de Haen
Etanol (ρ = 0,789 g/mL, %99,9 saflıkta)	Sigma Aldrich
Sodyum hidroksit (ρ = 2,13 g/mL, %99 yüksek saflıkta)	Tekkim
Kloroform (ρ = 1,481 g/mL, %99 saflıkta)	Sigma Aldrich
1-metil 2-pirolidon (ρ = 1,03 g/mL, %99,5 saflıkta)	Merck
N,N- dimetil formamid (ρ =0,94 g/mL, %99 saflıkta)	Merck
Dimetil sülfoksit (ρ =1,1 g/mL, %98 saflıkta)	Lab-Scan
Aseton (ρ = 0,790 g/mL, %99 saflıkta)	Merck
Asetik asit (ρ = 1,05 g/mL, %99,8 saflıkta)	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit (ρ = 1,19 g/mL, %37 saflıkta)	Riedel-de Haen
Silikon yağı, “polidimetilsiloksan” (η = 1000 cSt., ρ = 0,97 g/mL (T=25°C); ϵ = 2,61)	Aldrich
CTAB (%99 saflıkta)	Acros Organics
SDS (%90 saflıkta)	Merck
Triton-X (ρ = 1,065 g/mL, nötr YAM)	Fluka

3.1.2. Karakterizasyonda kullanılan aletler, cihazlar ve teknikler

3.1.2.1. Vakum etüvü

Sentezlenen polimerler, düşük basınçlara inebilen (150 mbar) Heraeus D-6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

3.1.2.2. Öğütme işlemi

Sentezlenen polimerlerin hem tanecik boyutunu küçültmek hem de homojen boyutlu tanecik dağılımı elde etmek amacı ile, 0-30 Hz arasında salınım yapabilen Retsch marka MM400 model bilyeli değirmen kullanılarak 20 Hz’de 15 dakika polimerler öğütüldü.

3.1.2.3. Tanecik boyutu ölçümleri

Öğütülerek belirli tanecik boyutuna getirilen polimerlerin, 25 °C ve 0,1 g/L derişimde saf su içerisinde dağıtılarak süspansiyonları hazırlandı. Bu süspansiyondan cihazın hücreğine bir miktar örnek alınarak, taneciklerin Lazer Doppler Elektrophorez tekniği ile çalışan Malvern Nano-ZS marka zeta-sizer cihazı ile boyutları ölçüldü.

3.1.2.4. Dijital kumpas

Pellet haline getirilen polimerlerin iletkenlik ölçümleri ve dielektrik ölçümleri için gerekli olan pellet kalınlıkları Tronic Digimatic marka dijital kumpas ile ölçüldü.

3.1.2.5. Görünür yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen polimerler, belirli basınç altında ($0-5 \text{ ton/cm}^2$) sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletleri hazırlandı. Numunelerin yoğunlukları, kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Pelletlerin kalınlıkları dijital kumpas kullanılarak ölçüldü.

Silindirin hacmini veren “ $V = \pi r^2 d$ ” formülünden pelletin hacmi (g/cm^3) hesaplandı. Pelletler tartılarak ağırlıkları (m) belirlendi ve $\rho = m/V$ formülü kullanılarak polimerlerin yoğunlukları hesaplandı.

3.1.2.6. Dielektrik sabiti ölçümleri

Yoğunluk ölçümünde olduğu gibi hazırlanan pelletlerinin dielektrik sabitleri Gazi Üniversitesi FEF Fizik Bölümü’nde bulunan HP 4192 A LF Empedans Analizörü cihazında Ohm yasasına göre potansiyel taraması yapılarak ölçüldü. 25°C sıcaklık ve 500 kHz frekansta yapılan ölçümlerden elde edilen verilerden yararlanılarak örneklerin dielektrik sabitleri Eşitlik 3.1. kullanılarak hesaplandı:

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

Bu eşitlikte;

C: kapasitans,

ϵ_o : boşluğun dielektrik sabiti,

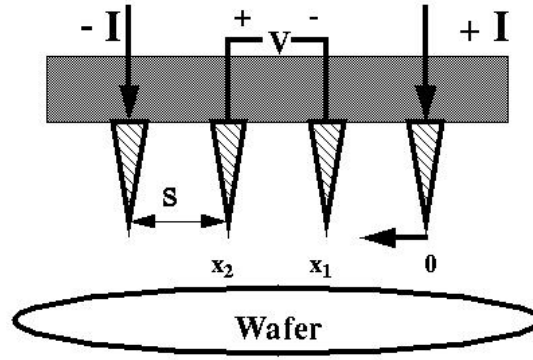
ϵ : örneğin dielektrik sabiti,

d: numune kalınlığı,

A: numune yüzey alanını ifade etmektedir.

3.1.2.7. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümü

Pellet haline getirilen numunelerin iletkenlik ölçümleri doğru akım (dc) veya alternatif akım (ac) kullanılarak dört nokta tekniği (four probe) ile ölçülebilir. dc ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinde geçtiği halde, ac ölçümlerinde elektriksel iletkenlik, değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür. En sık kullanılan teknik Van Der Pauw tarafından geliştirilen “dört nokta” tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve yüzey alanlarında hazırlanan polimerlere dört adet elektrot temas ettirilir. Bunlardan ikisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür. Genellikle proplar arası mesafe yaklaşık 1 mm’dir. (Bkz. Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik gösterimi.

Polimerin iletkenliği Eşitlik 3.2. kullanılarak hesaplanabilir (Syed and Dinesan, 1991).

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \frac{I}{V} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

σ : İletkenlik (S/cm),

d : Numunenin kalınlığı (cm),

I : Numuneden geçen akım,

V : Numuneye uygulanan potansiyeldir.

Sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri dört nokta tekniği kullanılarak ölçüldü. Polimerler, belirli kütlede tartıldı ve 0,5 ton/cm² basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin dc iletkenlikleri dört nokta iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak oda sıcaklığında elde edilen veriler kullanılarak Eşitlik 3.2. yardımıyla hesaplandı.

3.1.2.8. Çözünürlük testi

Numunelerin çözünürlük testleri, oda sıcaklığında farklı çözücüler kullanılarak yapıldı. Örneklerden belirli miktarda çözücü içerisine alınıp (10 g/L çözücü)

ultrasonik banyoda 2 saat karıştırıldı. Bir gün bekletildikten sonra gözlenen çözünürlük sonuçları Çizelge 3.2’de verildi.

Çizelge 3.2. Sentezlenen polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri (25 °C)

Polimer							
Çözücü	CS	PAni	PPy	PT	PAni-g-CS	PPy-g-CS	PT-g-CS
Etanol	-	-	-	-	-	-	-
CHCl ₃	-	-	-	δ	-	-	δ
Aseton	-	-	-	-	-	-	-
DMSO	-	+	-	-	δ	-	-
NMP	-	+	δ	δ	δ	-	-
1% HCl	+	-	-	-	δ	-	δ
1% HOAc	+	-	-	-	δ	-	δ
Su	-	-	-	-	-	-	-
Silikon yağı	-	-	-	-	-	-	-

(+ :çözünür, - : çözünmez, δ: kısmen çözünür)

Çözünürlük testi sonuçlarına göre kitosan seyreltik asit çözeltilerinde çözüldü fakat diğer çözücülerde çözünmedi. PAni-g-CS, DMSO ve NMP içerisinde kısmen; PT-g-CS, CHCl₃ içerisinde kısmen çözünürken PPy-g-CS, hiçbir çözücüde çözünmedi. Kitosanın çözünürlüğü NH₂ gruplarının sayısına bağlıdır. Bu gruplar, asidik ortamda kitosanın çözünürlüğünü sağlarlar. Kopolimerlerin çözünürlüğü kitosan yapısındaki reaksiyona girmemiş NH₂ gruplarının sayısı ile orantılıdır (Adali and Yilmaz, 2009). Bu grupların sayısının azalması kitosanın çözünürlüğünün azalmasına neden olur. Kopolimerlerin saflaştırılması ve karakterizasyonu işlemlerinde çözünürlük testi sonuçlarından yararlanılmıştır. Çözünürlük sonuçları, özellikle su ve silikon yağı içerisindeki sonuçlar, bu ortamlarda polimerlerin çözünmemesi istendiğinden elektrokinetik ve elektoreolojik çalışmalarda polimerlerin kullanılabileceğini göstermiştir.

3.1.2.9. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Polimer numunelerin yapı tayininde kullanılan FTIR spektrumları, kuru ve spektroskopik saflıktaki KBr varlığında pelletleri hazırlanarak Mattson 1000 model kızılötesi spektrometresi kullanılarak belirlendi.

3.1.2.10. Nükleer magnetik rezonans spektrometresi (^1H NMR)

Sentezlenen kopolimerlere ait ^1H NMR çalışması, Bruker Avance 500 (500 MHz) sıvı NMR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Çözücü ortamı olarak $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$, DMSO-d_6 , $\text{DMSO-d}_6/\text{CF}_3\text{COOH}$ (90/10 V/V), CDCl_3 , $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ (90/10 V/V) sistemleri denendi.

3.1.2.11. UV visible spektrofotometresi (UV/Vis)

Sentezlenen kopolimerlerin UV analizleri, T80+ model UV/Vis spektrofotometresi kullanılarak 190-900 nm aralığında yapıldı. Çözücü ortamı olarak CH_3COOH , $\text{DMSO-d}_6/\text{CH}_3\text{COOH}$ (90/10, V/V) ve $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ (90/10, V/V) sistemleri kullanıldı.

3.1.2.12. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Polimer numunelerin 25–600°C sıcaklık aralığındaki termal kararlılıkları ve yapıda gözlenen kütle kayıpları, 10°C/dakika ısıtma hızında ve $\text{N}_{2(\text{g})}$ atmosferi ortamında, Perkin Elmer-Diamond marka termogravimetri cihazı (TGA-DTA) ile incelendi.

3.1.2.13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Polimer numunelerin yüzey özelliklerini ve tanecik dağılımını belirlemek amacı ile JEOL JSM-5600 model taramalı elektron mikroskobu cihazından yararlanıldı.

3.1.2.14. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Sentezlenen kopolimerlerin TEM mikrografları Bilkent Üniversitesi UNAM’da Tecnai G² F30 cihazı ile alındı.

Çizelge 3.3. Karakterizasyon işleminde kullanılan cihazlar ve kullanıldığı yerler

Cihaz	Bulunduğu yer	Özelliği/modeli
Vakum Etüvü	Gazi Üniv. Fen Fakültesi	Heraeus D–6450 Hanau
Öğütücü (değirmen)	Gazi Üniv. Fen Fakültesi	Retsch marka MM400
FTIR	SDÜ FEF Kimya Bölümü	Perkin-Elmer RX-1, KBr disk
¹ H NMR	TÜBİTAK MAM	Bruker Avance 500 (500 MHz)
TGA	SDÜ FEF Kimya Bölümü	Perkin Elmer –Diamond
UV	SDÜ FEF Kimya Bölümü	T80+ UV/Vis PG Instruments
SEM	SDÜ PAL	JEOL JSM-5600
TEM	Bilkent Üniv. UNAM	Tecnai G ² F30
İletkenlik Ölçer	SDÜ FEF Kimya Bölümü	Dört nokta
Empedans Analizörü	Gazi Üniv. Fen Fakültesi	HP 4192 A LF
Zeta-Sizer	Gazi Üniv. Fen Fakültesi	Malvern Nano-ZS
Elektroreometre	Gazi Üniv. Fen Fakültesi	Thermo-Haake RS600

3.1.2.15. Elektrokinetik ölçümler

Bir süspansiyondaki tanecikler, yüzey yüklerinin büyüklüğüne göre değil, sahip oldukları zeta potansiyel değerlerinin büyüklüğüne göre birbirleri ile etkileşirler. Süspansiyondaki bir katı taneciğin zeta potansiyelini artırmak veya azaltmak, süspansiyon pH'sının, ortamın iyonik şiddetinin, kullanılan yüzey aktif madde tipinin ve miktarının değişmesiyle mümkün olabilmektedir.

Zeta potansiyeli ölçümleri için sentezlenen numunelerden 0,1g/L olacak şekilde 10⁻³ M NaCl çözeltisi içinde balon jojelere süspansiyonlar hazırlandı. Bu süspansiyonların iyice koloidal duruma gelmesi için yarım saat ultrasonik banyoda ($f = 50$ Hz) tutuldu. Ardından, taneciklerin yüzeyinde iyonik dengenin sağlanması için ölçümlere başlamadan önce süspansiyonlar yaklaşık 1,5 saat bekletildi. Dengeli sonuçların alınabilmesi için her seferde balon jojeler iyice çalkalandı. Varsa büyük taneciklerin çökmesi için birkaç saniye beklendi ve ölçüm için numuneler balon jojenin tam ortasından pipet kullanılarak alındı.

İlk olarak bütün numunelerin zeta potansiyeli üzerine sabit sıcaklıkta pH etkisi araştırıldı. Ardından, zeta potansiyeli üzerine farklı pH ortamında (pH=3;6;9) zamanın etkisi, farklı iyonik şiddete sahip NaCl, BaCl₂, AlCl₃, Na₂SO₄ gibi katyonik ve anyonik tuzların etkisi, katyonik yüzey aktif madde (CTAB), anyonik yüzey aktif madde (sodyumdodesilsülfat (SDS), iyonik olmayan yüzey aktif madde (Triton-X) etkisi ve son olarak da sıcaklığın etkisi araştırıldı.

ER ölçümlerinde silikon yağı kullanılacağından dolayı yalıtkan SO ortamında da sentezlenen polimerlerin zeta potansiyelleri belirlendi. Apolar ortam olduğundan dolayı farklı yöntemle numunelerin zeta potansiyelleri ölçüldü. Elde edilen değerler sonuç kısmında tablo olarak verildi.

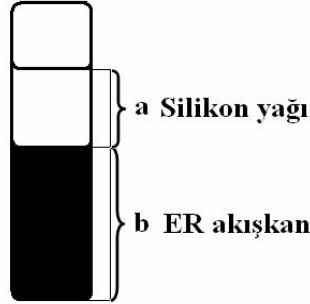
3.1.2.16. Süspansiyonların hazırlanması

Öğütülerek ve vakum etüvünde kurutularak ER ölçümleri için hazır hale getirilen polimer numunelerin dağılma ortamı olarak yalıtkan SO kullanıldı. Çeşitli hacim kesirlerinde (ϕ = %5, %10, %15 ve %20 V/V) kuru ve temiz cam tüp içerisine yaklaşık 10 mL süspansiyonları hazırlandı. Polimer numunelerin hacimlerinin hesaplanmasında pelletin yoğunluğu ve kütlesinden yararlanıldı. Taneciklerin birbirine yapışmasını ve topaklanmasını önlemek amacı ile hem elde hem de ultrasonik banyoda 30 dakika karıştırıldı. Tüplerin ağızları kapatılarak hava ile uzun süre temas etmesi engellendi ve ER ölçümleri için hazır hale getirildi.

3.1.2.17. Çökelmeme kararlılığı tayini

ER ölçümleri için süspansiyonların uzun süre koloidal bakımdan kararlılık göstermesi arzu edilen bir durumdur. Bu amaç ile numunelerin koloidal kararlılıklarının tayini için yukarıda bahsedildiği gibi SO içerisinde %15 sabit hacim kesrinde hazırlanan süspansiyon tüpleri, 25°C sabit sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirildi. 20 gün süresince bekletilen süspansiyonlarda zamanla meydana gelen çökeltme dijital kumpas kullanılarak ölçüldü (Şekil 3.2.). İlk çökeltmenin görüldüğü

gün süspansiyonun koloidal kararsızlık süresi olarak belirlendi. Eşitlik 3.3'den yararlanarak numunelerin çökelmeme kararlılığı oranları hesaplandı.



Şekil 3.2. Süspansiyon içerisinde zamanla meydana gelen çökelmenin şematik gösterimi (ER akışkan: silikon yağı+polimer)

$$\text{Çökelmeme Oranı} = \frac{b}{(a + b)} \times 100 \quad (3.3)$$

3.1.2.18. Elektöreometre ile yapılan ölçümler

Dört farklı hacim kesrinde ($\phi = \%5-20$) hazırlanan süspansiyonların ER davranışlarını belirlemek amacı ile kayma gerilimi, viskozite, kayma hızı, hacim kesri, sıcaklık, elektrik alan kuvveti ve frekans gibi parametrelerin etkileri araştırıldı. Bu amaçla Thermo-Haake RS600 model, $0,001-1500 \text{ s}^{-1}$ aralığında kayma hızı sağlayabilen, 35 mm çapında paralel plakalı tork elektöreometre kullanıldı. ER davranışları üstteki parametrelerin bir fonksiyonu olarak ölçülerek değerlendirildi.

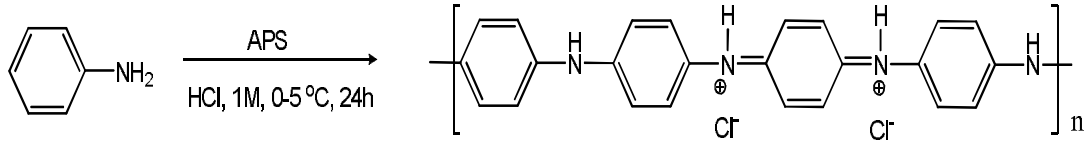
3.1.2.19. Sürünme-geri kazanım ölçümleri

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 sürünme ve geri kazanım fazı olarak iki faz ile karakterize edilir. Numunelerin viskoelastik özelliklerini belirlemek amacıyla elektrik alan varlığında ve yokluğunda sürünme-geri kazanım testleri uygulandı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Polianilin (PAni) sentezi

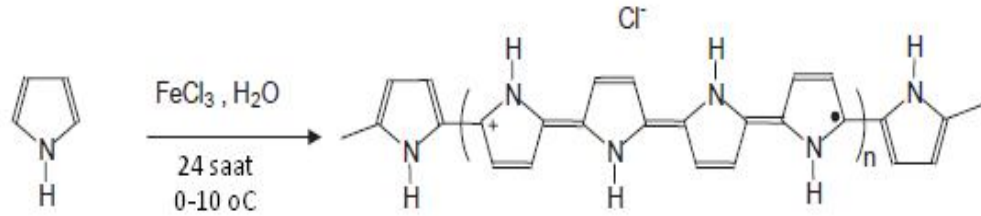
Homopolimer sentezinde kullanılan anilin vakumda damıtıldı. Üç boyunlu balon içerisinde ve geri soğutucu altında yapılan deneyde, 10 mL anilin (0,107 mol) 150 mL 1 M HCl çözeltisinde çözüldü. 1 saat boyunca anilin homojen olarak karışması sağlandı. Bu sırada sistemin sıcaklığı buz banyosu kullanılarak 0-5 °C arasında tutuldu. Başlatıcı olarak amonyum persülfat kullanıldı. $n_{\text{başlatıcı}}:n_{\text{monomer}} = 1:1$ olacak şekilde 24 g başlatıcı 75 mL 1M HCl içerisinde çözüldü. Başlatıcı çözeltisi içerisinde çözünmeden kalan safsızlıkları uzaklaştırmak için süzüldü ve balonun diğer kolundan sisteme damla damla ilave edildi. Başlatıcının ilavesi süresince sistemden azot gazı geçirildi. Polimerizasyon, başlatıcı ilavesiyle hemen başladı, sistemin rengi önce açık mor ve sonra yeşile dönüştü. Polimerizasyon süresi 24 saat olarak tutuldu. Etanol ilavesiyle polimer çöktürüldü. Süzme işleminden sonra elde edilen homopolimer önce 1 M HCl ile ardından sıcak saf su ile süzüntü berrak olana kadar yıkandı. Homopolimer 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu.



3.2.2. Polipirol (PPy) sentezi

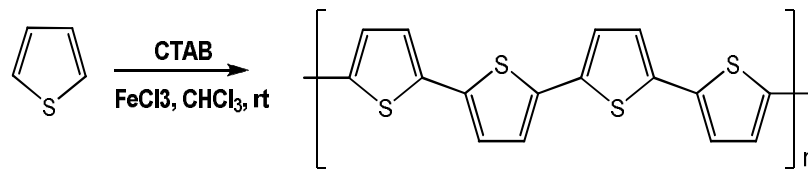
Homopolimer sentezinde kullanılan pirol vakumda damıtıldı. Üç boyunlu balon içerisinde ve geri soğutucu altında yapılan deneyde, 12 mL pirol (0,179 mol) 150 mL 150 saf su içerisinde çözüldü. 1 saat boyunca pirolün homojen olarak karışması sağlandı. Bu sırada sistemin sıcaklığı buz banyosu kullanılarak 0-10 °C arasında tutuldu. Başlatıcı olarak demir (III) klorür kullanıldı. $n_{\text{başlatıcı}}:n_{\text{monomer}} = 1:1$ olacak şekilde 29 g başlatıcı 100 mL saf su içerisinde çözüldü ve balonun diğer kolundan sisteme damla damla ilave edildi. Başlatıcının ilavesi süresince sistemden azot gazı geçirildi. Polimerizasyon, başlatıcı ilavesiyle hemen başladı sistemin rengi siyaha

dönüştü. Polimerizasyon süresi 24 saat olarak tutuldu. Etanol ilavesiyle polimer moleküllerinin çökmesi sağlandı. Süzme işleminden sonra elde edilen polipirol sıcak saf su ile birkaç kez yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi ilave edilerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar polimer yıkamaya devam edildi. Homopolimer 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu.



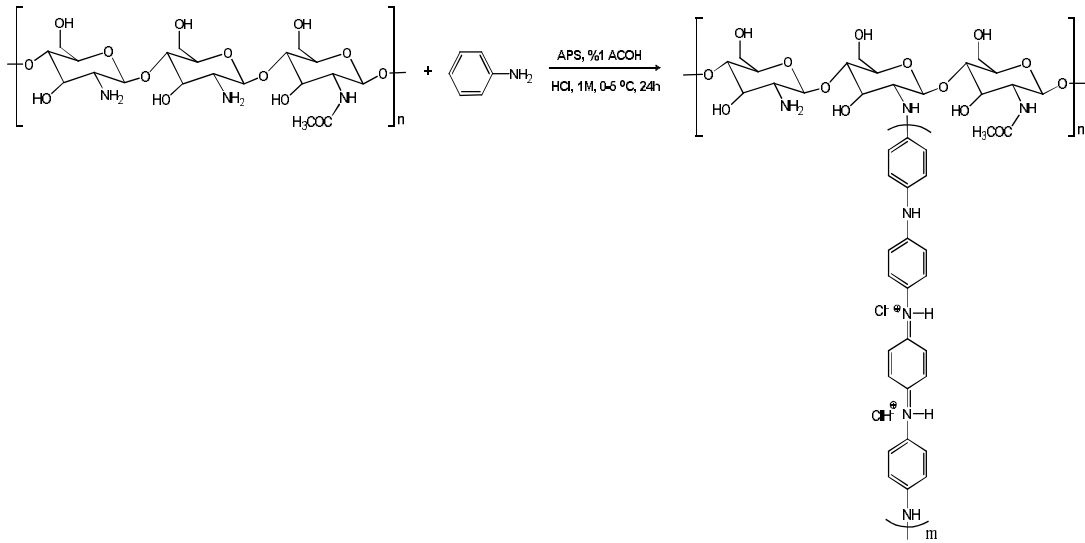
3.2.3. Politiyofen (PT) sentezi

Homopolimer sentezinde kullanılan tiyofen vakumda damıtıldı. Üç boyunlu balon içerisinde ve geri soğutucu altında yapılan deneyde, 7 mL tiyofen (0,083 mol) ve 0,01 mol katyonik yüzey aktif madde (CTAB) 150 mL kloroform (CHCl_3) içerisinde çözöldü. Oda sıcaklığında 1 saat boyunca sistemin homojen olarak karışması sağlandı. Başlatıcı olarak susuz FeCl_3 kullanıldı. $n_{\text{başlatıcı}}:n_{\text{monomer}} = 2:1$ oranında başlatıcı 150 mL CHCl_3 içerisinde çözöldü ve balonun diğer kolundan sisteme damla damla ilave edildi. Başlatıcının ilavesi süresince sistemden azot gazı geçirildi. Polimerizasyon, başlatıcı ilavesiyle hemen başladı, sistemin rengi kıızıla döndü. Polimerizasyon süresi 24 saat olarak tutuldu. Bu süre sonunda etanol ilave edilerek polimer çöktüröldü. Süzme işleminden sonra elde edilen politiyofen sıcak saf su ile birkaç kez yıkandı. En son süzöntüye KSCN çözeltisi ilave edilerek Fe testi yapıldı ve renklenme görölmeyene kadar polimeri yıkamaya devam edildi. Homopolimer 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu.



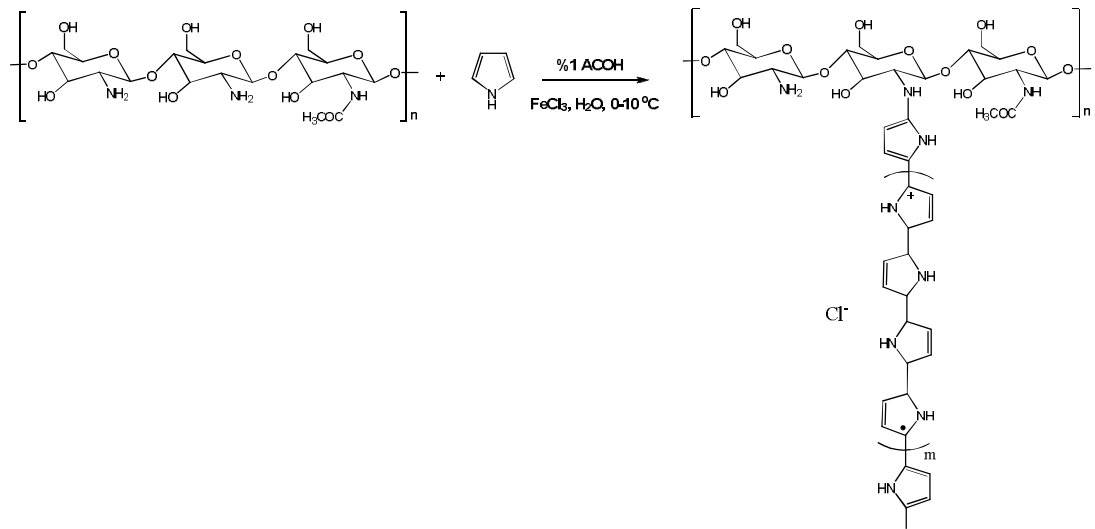
3.2.4. Polianilin-aşı-kitosan (PAni-g-CS) kopolimer sentezi

Kopolimer sentezinde kullanılan anilin vakumda damıtıldı. Üç boyunlu balon içerisinde ve geri soğutucu altında yapılan deneyde, 1 g kitosan 75 mL %1'lik asetik asit ve 50 mL 1 M HCl çözeltisinde çözöldü. 9 ML anilin (0,097 mol) balona eklenerek 1 saat boyunca kitosan ve anilinin homojen olarak karışması sağlandı. Bu sırada sistemin sıcaklığı buz banyosu kullanılarak 0-5 °C arasında tutuldu. Başlatıcı olarak amonyum persölfat kullanıldı. $n_{\text{başlatıcı}}:n_{\text{monomer}} = 1:1$ olacak şekilde 22 g başlatıcı 50 mL 1M HCl içerisinde çözöldü. İçerisinde çözünmeden kalan safsızlıkları uzaklaştırmak için süzöldü ve balonun diğeri kolundan sisteme damla damla ilave edildi. Başlatıcının ilavesi süresince sistemden azot gazı geçirildi. Polimerizasyon başlatıcı ilavesiyle hemen başladı sistemin rengi kıvıl ve sonra yeşil halini aldı. Polimerizasyon süresi 24 saat olarak tutuldu. Bu süre sonunda sistem behere alınarak 0,5 M NaOH ile nötrleştirildi. Kitosan alkali ortamda çözünmediğinden pH= 7-8 arasında tutularak kitosanın da çökmesi sağlandı. Baz ilavesiyle lacivert renge dönen polimer molekülleri etanol ilave edilerek çöktüröldü. Süzme işleminden sonra elde edilen polimer sıcak saf su ile yıkandı. Bu aşamada çökelek içerisinde, hem polianilin aşılannmış kitosan kopolimeri hem de polianilin homopolimeri bulunduğundan; polimer içerisindeki kitosan ile bağ yapmamış polianilin homopolimerinin uzaklaştırılması için çökelek 1-metil 2-pirolidon ile yıkandı. Ardından saf su ile durulanarak 70 °C de vakum etövinde kurutuldu.



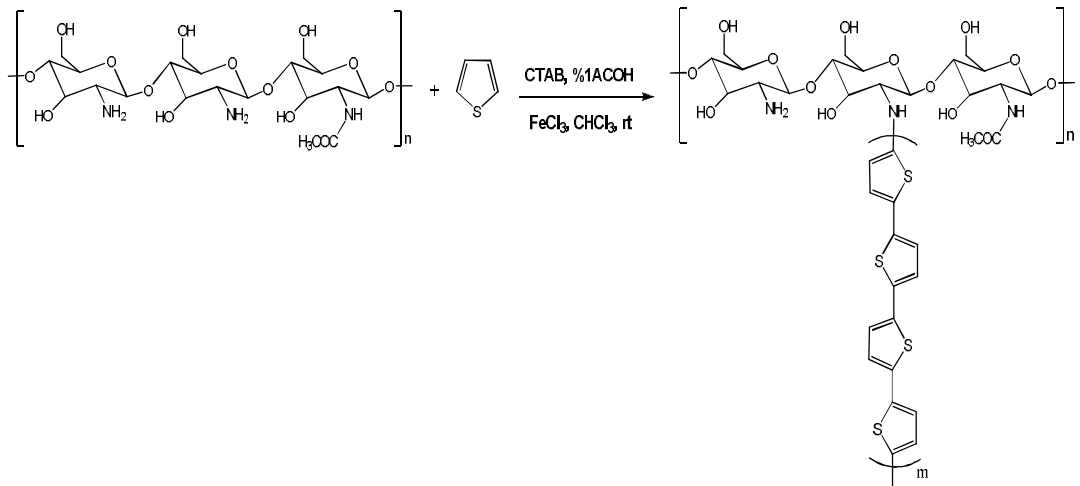
3.2.5. Polipirol-aşı-kitosan (PPy-g-CS) kopolimer sentezi

Kopolimer sentezinde kullanılan pirol vakumda damıtıldı. Üç boyunlu balon içerisinde ve geri soğutucu altında yapılan deneyde, 1 g kitosan 75 mL %1 lik asetik asit ve 50 mL saf su içerisinde çözüldü. 9 mL pirol (0,134 mol) balona eklenerek 1 saat boyunca kitosan ve pirolün homojen olarak karışması sağlandı. Bu sırada sistemin sıcaklığı buz banyosu kullanılarak 0-10 °C arasında tutuldu. Başlatıcı olarak demir (III) klorür kullanıldı. $n_{\text{başlatıcı}}:n_{\text{monomer}} = 1:1$ olacak şekilde 21 g başlatıcı 75 mL saf su içerisinde çözüldü ve balonun diğer kolundan sisteme damla damla ilave edildi. Başlatıcının ilavesi süresince sistemden azot gazı geçirildi. Polimerizasyon başlatıcı ilavesiyle hemen başladı, sistemin rengi siyah-yeşile dönüştü. Polimerizasyon süresi 24 saat olarak tutuldu. Bu süre sonunda sistem behere alınarak 0,5 M NaOH ile nötrleştirildi. Kitosan alkali ortamda çözünmediğinden pH= 7-8 arasında tutularak kitosanın da çökmesi sağlandı. Baz ilavesiyle lacivert renge dönen polimer molekülleri etanol ilave edilerek çöktürüldü. Süzme işleminden sonra elde edilen polimer sıcak saf su ile yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi ilave edilerek Fe testi yapıldı ve polimer renklenme görülmeyene kadar yıkamaya devam edildi. Bu aşamada çökelek içerisinde, hem polipirol aşılınmış kitosan kopolimeri hem de polipirol homopolimeri bulunduğundan polimer içerisindeki kitosan ile bağ yapmayan polipirol homopolimerinin uzaklaştırılması için çöken polimer 1-metil 2-pirolidon ile yıkandı. Ardından tekrar saf su ile durulanarak 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu.



3.2.6. Politiyofen-aşı-kitosan (PT-g-CS) kopolimer sentezi

Kopolimer sentezinde kullanılan tiyofen vakumda damıtıldı. Üç boyunlu balon içerisinde ve geri soğutucu altında yapılan deneyde, 7 mL tiyofen (0,083 mol) ve 0,01 mol CTAB, 150 mL CHCl_3 içerisinde çözüldü. Bu balon içerisine 0,5 g kitosan içeren 75 mL %1'lik asetik asit çözeltisi eklendi. Oda sıcaklığında 1 saat boyunca sistemin homojen olarak karışması sağlandı. Başlatıcı olarak susuz FeCl_3 kullanıldı. $n_{\text{başlatıcı}}:n_{\text{monomer}} = 2:1$ oranında başlatıcı 150 mL CHCl_3 içerisinde çözüldü ve balonun diğer kolundan sisteme damla damla ilave edildi. Başlatıcının ilavesi süresince sistemden azot gazı geçirildi. Polimerizasyon, başlatıcı ilavesiyle hemen başladı, sistemin rengi kırmızı-kahveye döndü. Polimerizasyon süresi 24 saat olarak tutuldu. Bu süre sonunda etanol ilave edilerek polimer çöktürüldü. Süzme işleminden sonra elde edilen kopolimer sıcak saf su ile yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi ilave edilerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar polimeri yıkamaya devam edildi. Bu aşamada çökelek içerisinde, hem politiyofen aşılarmış kitosan kopolimeri hem de politiyofen homopolimeri bulunduğundan, polimer içerisindeki kitosan ile bağ yapmayan politiyofenin uzaklaştırılması için çöken polimer 1-metil 2-pirolidon ile yıkandı. Ardından tekrar saf su ile durulanarak 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu.



3.2.7. Aşılma veriminin hesaplanması, (%)

Polimerizasyon işlemlerinden sonra kitosan molekülü ile bağ yapmamış polipirol, polianilin ve politiyofenin kopolimer içerisinden uzaklaştırılması için homopolimerin çözündüğü fakat kopolimerin çözünmediği bir çözücü ile yıkama yapıldı. Bu amaçla çözünürlük testi sonuçlarından yararlanıldı ve 1-metil 2-pirolidon (NMP) kullanılarak yıkama işlemi gerçekleştirildi (Ramaprasad et al., 2009).

$$\%G = \frac{W_{CP-g-CS} - W_{CS}}{W_{CS}} \times 100 \quad (3.4)$$

$$\%E = \frac{W_{CP-g-CS} - W_{CS}}{W_M} \times 100 \quad (3.5)$$

Kitosan üzerindeki aşılma polimer miktarından yararlanılarak aşılma yüzdesi (%G) ve aşılma verimi (%E) değerleri Eşitlik 3.4 ve 3.5 yardımı ile hesaplandı (Singh and Tiwari, 2004). W_M : Başlangıç monomer miktarı, W_{CS} : Kitosan miktarı, $W_{CP-G-CS}$: Kopolimer miktarını göstermektedir.

Çizelge 3.4. Kopolimer sentezinden elde edilen veriler

Kopolimer	Başlatıcı	$n_{\text{başlatıcı}} : n_{\text{monomer}}$	%G*	%E ⁺
PAni-g-CS	Amonyum persülfat	1:1	275	70
PPy-g-CS	Demir (III) klorür	1:1	158	35
PT-g-CS	Demir (III) klorür	2:1	150	25

*Aşılma yüzdesi, +Aşılma verimi.

Aşılma parametreleri, kopolimer yapısındaki iletken polimerin yüzde miktarını göstermesi açısından önemlidir. Çizelge 3.4’de görüldüğü gibi kopolimerizasyon süresi sonundaki %G ve %E değerleri; PAni-g-CS> PPy-g-CS >PT-g-CS şeklinde sıralanmıştır. Teorik olarak hem G hem de E değerleri polimerizasyon süresinin sonuna kadar zamanla orantılı olarak artış gösterir. Zamanla bu değerlerin artış göstermesi kitosanın sakkarid birimlerine başlatıcıların oluşturduğu makroradikallerin bağlanması sonucunda iletken polimer kitosan arasındaki

etkileşimlerin artması ile açıklanabilir ortamdaki serbest radikallerin ve monomerlerin azalması ile G ve E değerleri sabit bir değerde kalır (Kang et al., 2006).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel kısımda anlatılan çalışmalarda elde edilen bulgular, grafikler ve resimler yorumlanarak sunulmuştur.

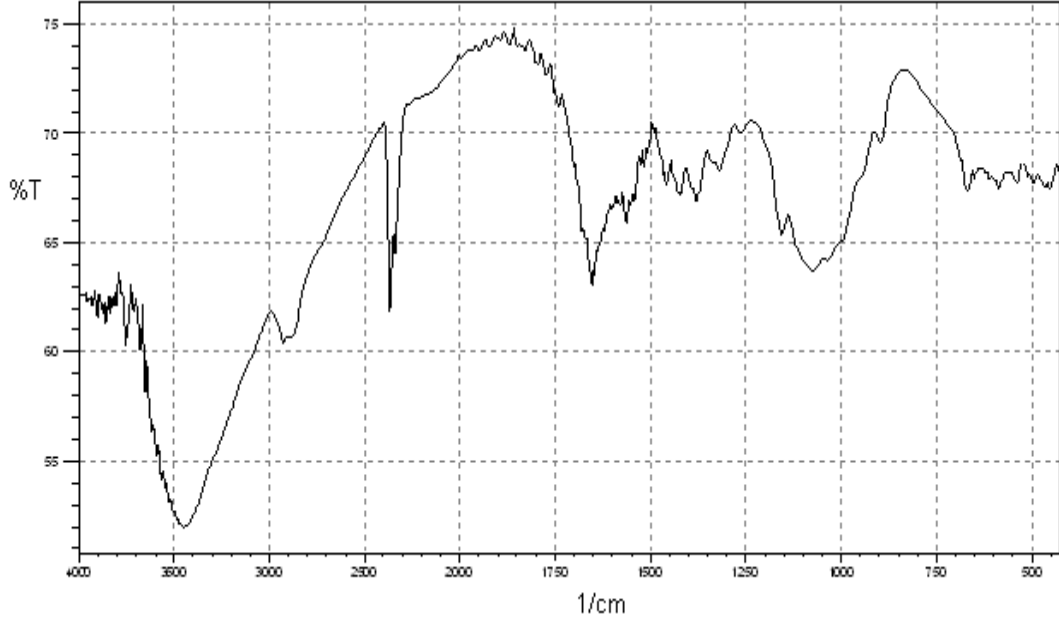
4.1. FTIR Analizi Sonuçları

Sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumları Polimer/KBr olarak hazırlanan pelletler (çap:13 mm ve kalınlık:0,5 mm) kullanılarak 4000 - 400 cm^{-1} dalga sayıları arasında alınmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.1-7’de veriler ise Çizelge 4.1’de verilmiştir.

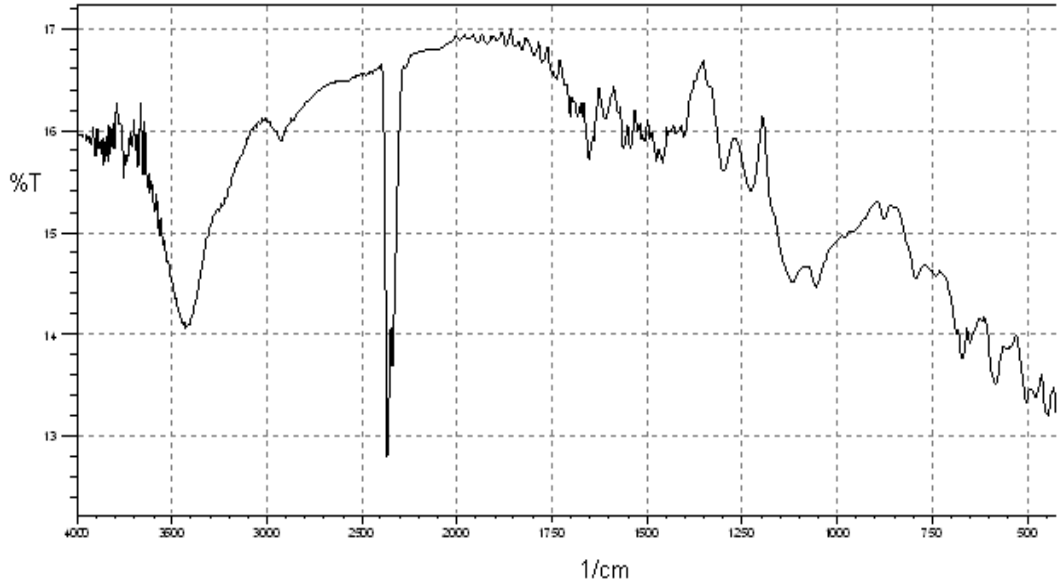
Şekil 4.1-3’de CS, PAni ve PAni-g-CS polimerlerine ait FTIR spektrumları sırasıyla görülmektedir. Kitosanın elde edilen FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1.), yapısında bulunan bütün karakteristik pikler görüldü. 3200 - 3500 cm^{-1} arasında gözlenen geniş pik O-H gerilmesi, N-H gerilmesi ve polisakkarit yapısındaki moleküller arası hidrojen bağları, 2950 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1640 cm^{-1} kitosandaki kısmi deasetilasyon sonucu ortamda bulunan kitinden gelen C=O titreşimini göstermektedir (Ko et al., 2007). 1570 cm^{-1} N-H, 1300 cm^{-1} C-H, 1350 cm^{-1} O-H bükülmesine ve 1080 cm^{-1} deki yayvan pik sakkarit yapısına ait C-C gerilmesine ait piklerdir. Polianilin yapısında (Şekil 4.2.), kitosana benzer titreşimlerin yanında, 1575 ve 1460 cm^{-1} sırasıyla quinoid ve benzenoid halka yapılarındaki C=C ve C=N gerilmelerini, 1300 ve 1210 cm^{-1} aromatik halkaya bağlı C-N gerilmesini ve 815 cm^{-1} para sübstitute aromatik benzen halkasına ait gerilmeleri göstermektedir (Sudha and Sasikala, 2007).

Şekil 4.3’de PAni-g-CS kopolimereine ait FTIR spektrumu görülmektedir. Kopolimer yapısında hem PAni hem de CS’nin varlığı spektrumda görülen karakteristik piklerinden anlaşılmaktadır. Aromatik benzen halkasına ait (1200 ve 1300 cm^{-1}) titreşimler PAni’yi ve 1080 cm^{-1} deki yayvan pik (alifatik C-C gerilmesi) kitosanı desteklemektedir. Ayrıca, CS’nin 3200-3500 cm^{-1} arasındaki N-H pik şiddetindeki azalma, PAni’nin sterik etkisinden dolayı 1640 cm^{-1} deki C=O

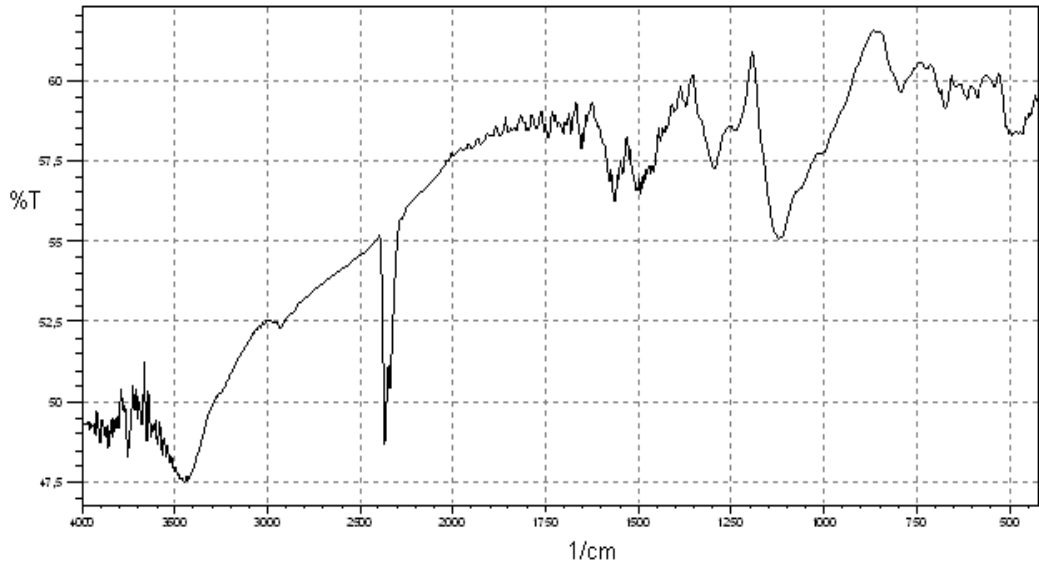
gerilmesinin şiddetindeki azalma ve 1300 ve 1230 cm^{-1} aromatik halkaya bağlı C-N gerilmesi ve 820 cm^{-1} deki pik şiddetindeki artış, PAni ve CS arasında güçlü etkileşimler olduğunu ve aşılmanın gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.1. CS polimerine ait FTIR spektrumu

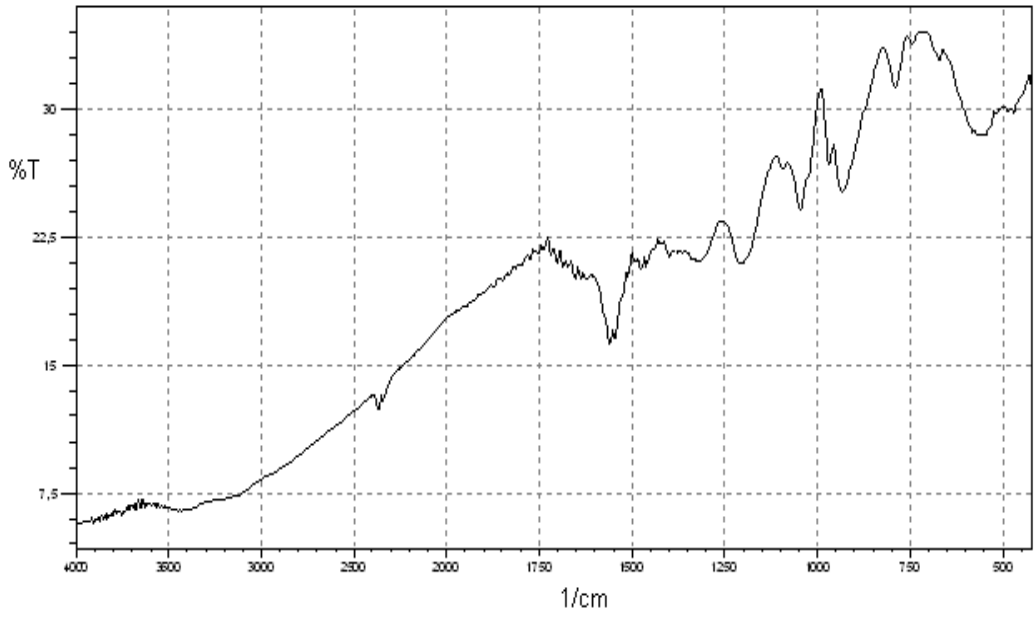


Şekil 4.2. PAni homopolimerine ait FTIR spektrumu

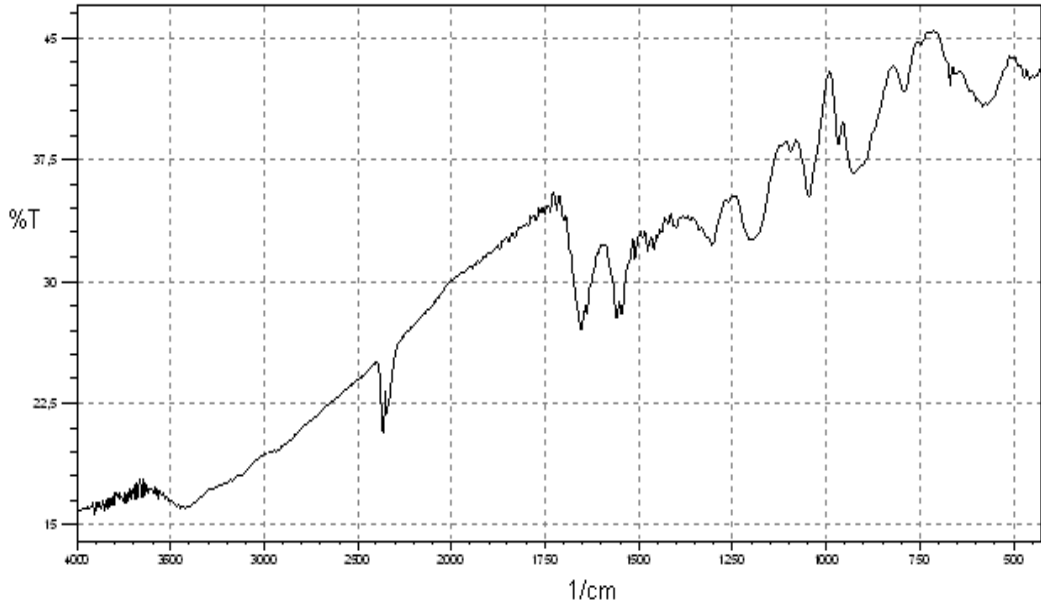


Şekil 4.3. PAni-g-CS kopolimerine ait FTIR spektrumu

PPy ve PPy-g-CS yapılarının FTIR spektrumları Şekil 4.4-5’de görülmektedir. PPy için (Şekil 4.4.), 3300-3400 cm^{-1} de görülen geniş bant N-H gerilmesi, 1550 cm^{-1} C-C gerilmesi, 1530 cm^{-1} C=C gerilmesi ve 1455 cm^{-1} C-N gerilmesine ait titreşimlerdir (Saravanan et al., 2006). Bununla birlikte, 1200 cm^{-1} C-H ve C-N düzlem içi bükülme ve 1080 cm^{-1} deki pik C-C gerilmesine ait pikler PPy’nin varlığını kanıtlamaktadır. Şekil 4.5’deki kopolimer yapısına ait spektrum incelendiğinde, 1635 cm^{-1} ’de yeni oluşan pik (C=O gerilmesi) PPy’nin kısmi deasetilasyona uğramış olan kitosan ile etkileşime girdiğini gösterir (Wang et al., 2008). 1300 ve 1200 cm^{-1} ’deki halkaya bağlı C-N gerilme pikinin şiddetindeki artış aşılmanın kitosanın azot atomu üzerinden gerçekleştiğini açıklamaktadır.



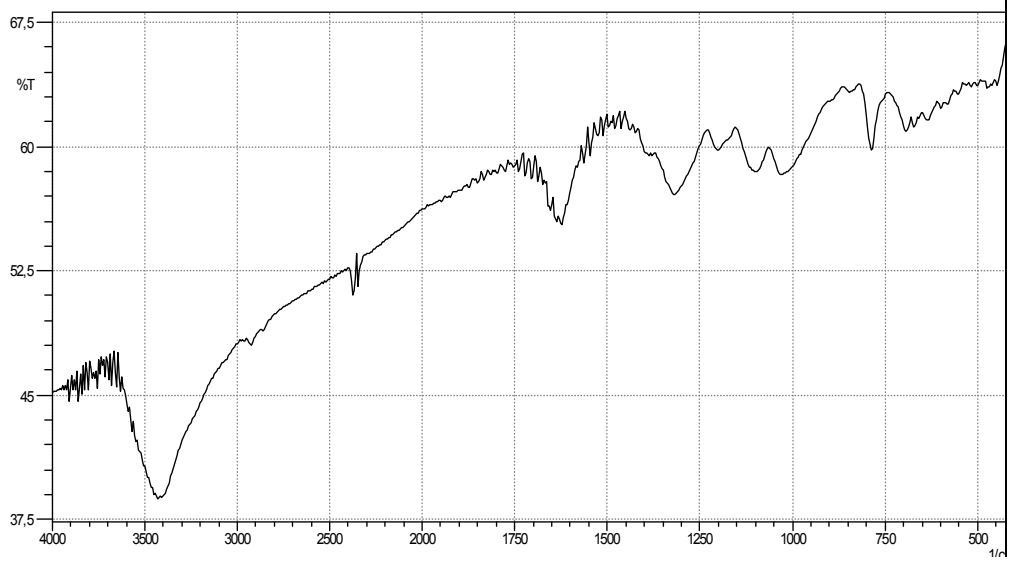
Şekil 4.4. PPy homopolimerine ait FTIR spektrumu



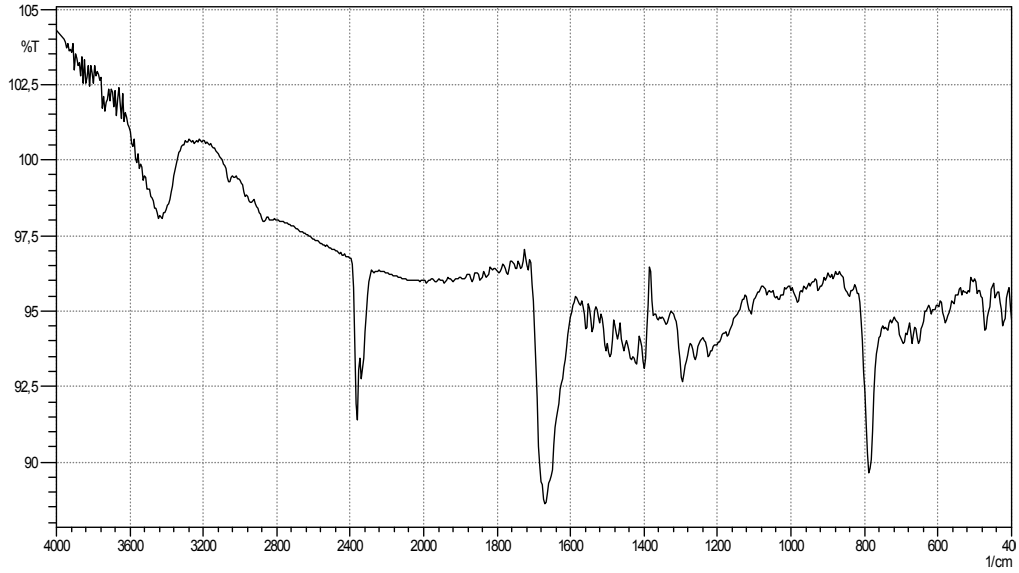
Şekil 4.5. PPy-g-CS kopolimerine ait FTIR spektrumu

PT ve PT-g-CS yapılarının FTIR spektrumu Şekil 4.6-7’de görülmektedir. PT’ye ait spektrum incelendiğinde politiyofene ait karakteristik pikler oluşmuştur. Bunlardan, 3410 cm^{-1} C-H gerilme titreşimlerine, 1615 cm^{-1} C=C halka eğilme titreşimine ve

780 cm^{-1} C-S gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Gumus et al., 2011). Şekil 4.7'deki kopolimer yapısına ait FTIR spektrumunda, kitosan ile etkileşmenin olduğunu, 1510 cm^{-1} C-N gerilme piki ve 1675 cm^{-1} 'de C=O titreşiminden oluşan keskin pikten dolayı söyleyebiliriz.



Şekil 4.6. PT homopolimerine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.7. PT-g-CS kopolimerine ait FTIR spektrumu

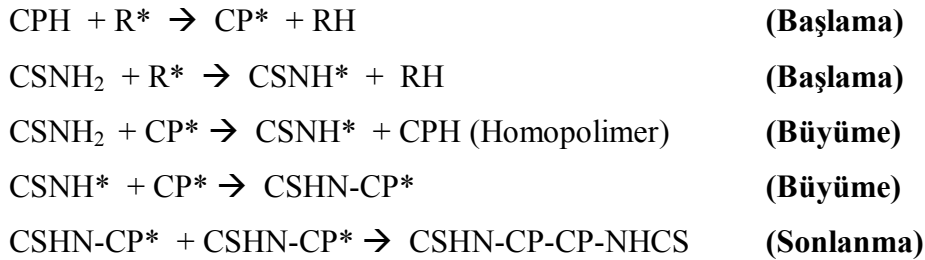
Çizelge 4.1. Sentezlenen polimerlere ait FTIR spektrumu verileri (dalga sayısı, cm⁻¹)

Titreşim	CS	PAni	PPy	PT	PAni-g- CS	PPy- g-CS	PT-g- CS
O-H gerilme	3200	-	-	-	3300	3300	3400
N-H gerilme	3450	3430	3400	-	3450	3430	3520
C-H gerilme	2950	2950	2900	3410	2950	2930	3410
C-C gerilme	1080	1100	1080	1050	1100	1080	1050
C-H bükülme	1300	1310	1200	1340	1230	1300	1290
N-H bükülme	1570	1575	1570	-	1565	1570	-
C=C halka eğilme	-	1575	1530	1615	1300	1530	1615
C=O	1640	-	-	-	1640	1635	1675
C-N gerilme	1270	1210	1455	-	1230	1300	1510
Para-subst. aromatik halka gerilme	-	815	800	780 (C-S)	820	800	785 (C-S)

Sonuç olarak, İletken polimerler ve kitosanın FTIR spektrumlarından literatürde belirtilen şekilde polimerleşme tepkimesine girdiği anlaşılmıştır (Sun et al., 2003b; Yavuz et al., 2009). Kopolimerin FTIR spektrumlarında aşılmanın etkili bir kanıtı olarak hem iletken polimerlere hem de kitosanın sakkarit birimlerine ait karakteristik pikler görüldü. Ayrıca, kopolimer yapısında kitosanın etkisiyle piklerin yerlerinde bazı değişmeler meydana gelmiştir. Kopolimerizasyon reaksiyonunu başlatmak amacıyla radikalik başlatıcılar ve amin gruplarının redoks sistemi ile birleşebileceği rapor edilmiştir (Sun et al., 2003b). Bu nedenle APS ve FeCl₃, kitosanın aşırı kopolimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır. Kitosan makromolülü ve homopolimer yapılarında başlatıcıların oluşturduğu serbest radikaller üzerinden kopolimerin sentezlendiğini söyleyebiliriz. Aşılmanın kitosan yapısındaki azot atomu üzerinden gerçekleştiği FTIR analizi sonuçlarından da belirlenmiştir. Pik değerlerinde gözlenen kaymalar ise, benzer yapıya sahip grupların yapıya girmesi ve hacimli yapıların oluşturduğu sterik engellemeler nedeniyle olduğu söylenebilir.

Araştırmacılar, persülfat kullanılarak vinil monomerlerinin kitosan üzerine aşılması ile ilgili çeşitli mekanizmalar önermişlerdir (Singh et al., 2006). Redoks başlatıcılar aşırı kopolimerizasyon tekniğinde yüksek verim nedeniyle sıkça kullanılır.

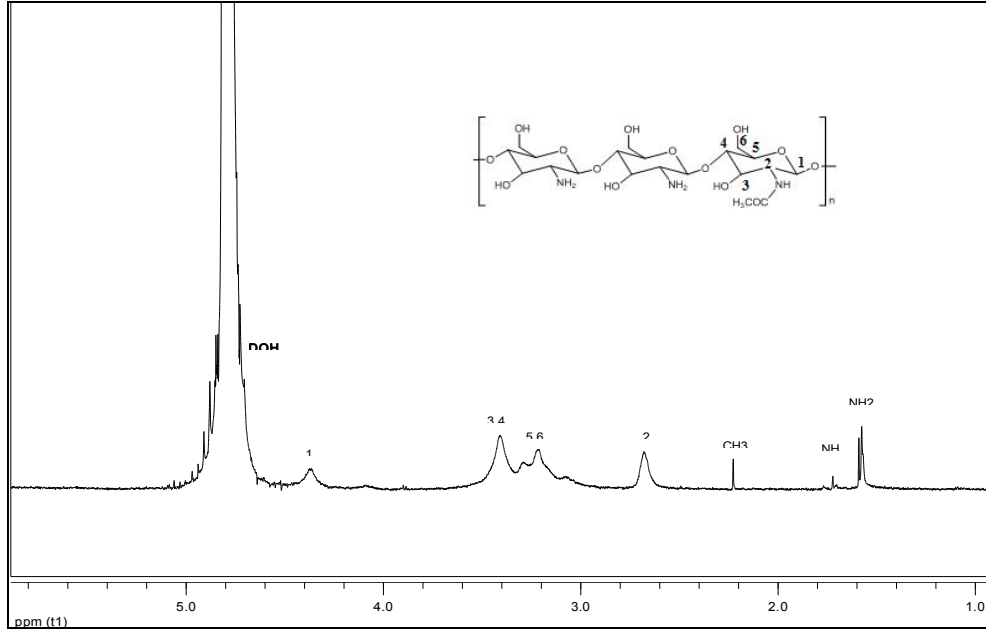
Oluşan radikaller zincir iyonlarını taşıyıcı olarak görev yapar. Başlatıcıların oluşturduğu iyon radikalleri nedeniyle kopolimer sentezinde bir zincir mekanizması meydana gelir. Aynı zamanda oluşan radikaller iletken polimerlerin oluşmasında da görev alır. Tiwari and Singh (2007)'nin belirttiği gibi iletken polimer (CPH) ve kitosan (CSNH₂) arasında meydana gelen aşırı kopolimerizasyon mekanizmasında, kitosan makro radikalleri ve iletken polimer katyon radikalleri kopolimer yapısını oluşturmak üzere birleşir. Başlatıcıdan bir elektron kopmasıyla oluşan radikaller (R*) kitosan ve polimer molekülleri ile etkileşerek yeni radikaller meydana getirir. Araştırmacılar, başlatıcı radikallerinin monomer ile etkileşime girmesinin kitosandan H koparmaya oranla daha hızlı gerçekleştiğini rapor etmişlerdir (Singh et al., 2004). Bu nedenle öncelikle homopolimer zincirleri daha yüksek oranda oluşacaktır. Ardından oluşan radikal zincirler makromolekül (kitosan) üzerindeki radikaller ile etkileşime girecektir. Son olarak ise, CSHN* (kitosan radikali) , CSNH-CP* (kitosana monomer bağlanmış radikal) şeklinde simgelenen makro radikaller aşırı kopolimer vermek üzere birleşmiştir.



4.2. ¹H NMR Analizi Sonuçları

Sentezlenen kopolimerlerin çözünürlüklerinin zayıf olmasından dolayı farklı çözücüler denenerek ¹H NMR spektrumları elde edilmeye çalışılmıştır. CS (deasetilasyon derecesi: %85) için zayıf asidik çözelti iyi bir çözücü iken kopolimer yapısında uygun değildir. Bu nedenle DMSO-d₆/CF₃COOH (90/10 V/V) çözücü sisteminin PAni-g-CS kopolimeri için en uygun çözücü olmakla birlikte, PT-g-CS kopolimeri için CDCl₃/CF₃COOH (90/10 V/V) çözünüsünün daha uygun olduğu elde edilen spektrumdan anlaşılmıştır. PPy-g-CS kopolimeri için farklı çözücüler

denenmesine rağmen çözünmemiştir ve ayrıca yapısında Fe atomları kaldığından paramanyetik özelliğinden dolayı ölçümde güçlükler doğurmuştur. CF_3COOH 'a ait proton piki ise δ : 10,5 ppm değerinde gözlenmiştir. Elde edilen ^1H NMR spektrumları Şekil 4.8-10'da verilmiştir.



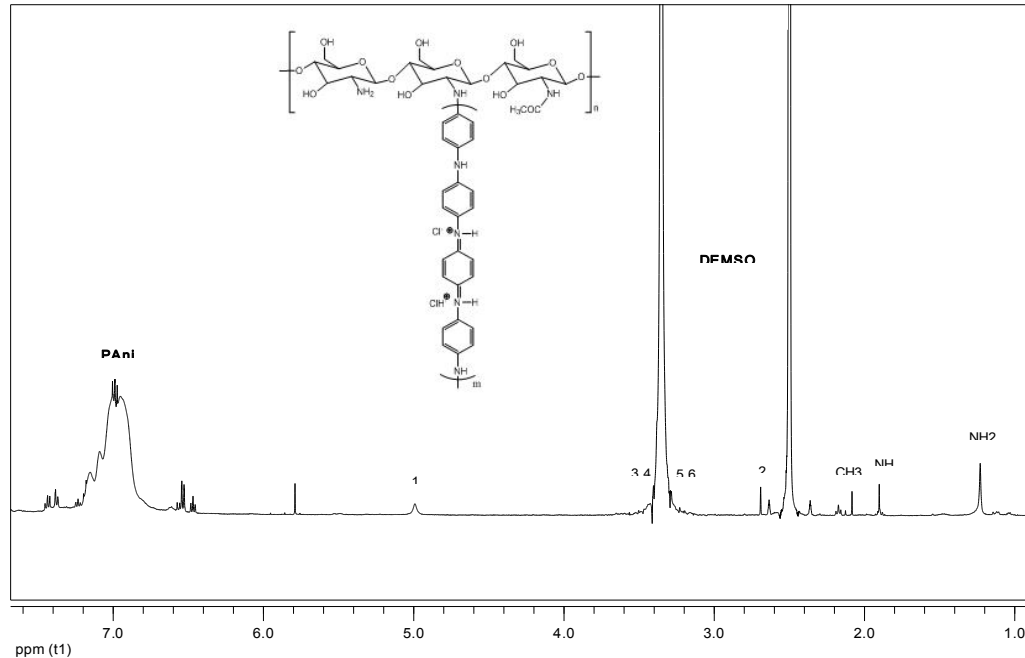
Şekil 4.8. CS homopolimerine ait ^1H NMR spektrumu, $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$ (90/10, V/V)

Şekil 4.8'de verilen CS polimerine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, δ ,ppm: 4,37 (H-1); 3,4 (H-3,4); 3,2(H-5,6); 2,7(H-2); 2,23 (CH_3); 1,7 (NH) ve 1,6 (NH_2) kimyasal kayma değerlerinde gözlenen pikler kitosan yapısının karakteristik pikleridir. Elde edilen bu veriler literatür ile uyum içerisindedir (Wan et al., 2010).

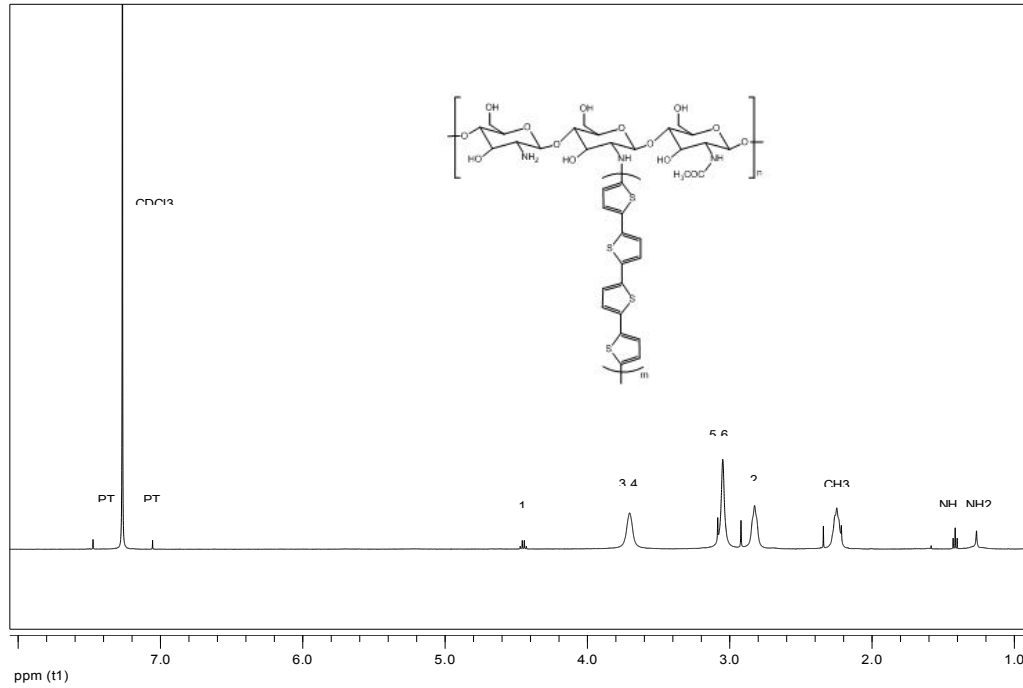
PAni-g-CS kopolimerinin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.9'da sunulmuştur. PAni yapısındaki aromatik protonların rezonans pikleri δ : 6,5-7,5 ppm değerinde gözlenmiştir. Glikopiranoz yapısındaki protonların kimyasal kayma değerlerinde saf kitosana oranla değişimler meydana gelmiştir (Mokreva et al., 2005). Bu protonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla δ ,ppm: 4,9 (H-1); 3,42 ve 3,3 (H-3,4 ve 5,6); 2,69 (H-2); 2,09 (CH_3); 1,91 ve 1,23 (NH ve NH_2) olarak belirlenmiştir. H-3,4 ve 5,6 protonlarına ait pikler çözücünden gelen güçlü pik tarafından engellenerek çok zayıf olarak çıkmıştır. Spektrumda kitosan ve polianiline ait piklerin birlikte görülmesi PAni-g-CS kopolimerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, NH_2 protonunun (δ :

1,23 ppm) pik şiddeti saf CS'nin (δ : 1,6 ppm) (Bkz. Şekil 4.8.) ki ile kıyaslandığında meydana gelen azalma aşu kopolimerizasyonun azot (N) atomu üzerinden gerçekleştiğini açıklamaktadır. Kitosan ve akrilonitrilin aşu kopolimerizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada, ^1H NMR spektrumundaki azot atomuna bağı protonun pik şiddetinin azalması ile aşılmanın bu azot atomu üzerinden gerçekleştiğini rapor etmişlerdir (Pengju et al., 2009).

PT-g-CS kopolimerinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.10.) politiyofen ve kitosana ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Tiyofenin aromatik halka protonlarına ait kimyasal kayma değerleri δ : 7,45 ve 7,1 ppm iken kitosana ait protonların kimyasal kayma değerleri sırasıyla δ ,ppm: 4,47 (H-1); 3,7 ve 3,06 (H-3,4 ve 5,6); 2,8 (H-2); 2,25 (CH_3); 1,4 ve 1,26 (NH ve NH_2)'de meydana gelmiştir (Tang et al., 2008). PT-g-CS kopolimeri için de, NH_2 protonunun (δ : 1,26 ppm) pik şiddeti saf CS'nin (δ : 1,6 ppm) (Bkz. Şekil 4.8.) ki ile kıyaslandığında yine benzer olarak azalma meydana gelmiştir. Bu azalmadan yola çıkarak, PT'nin CS üzerindeki azot (N) atomuna aşıldığını söyleyebiliriz.



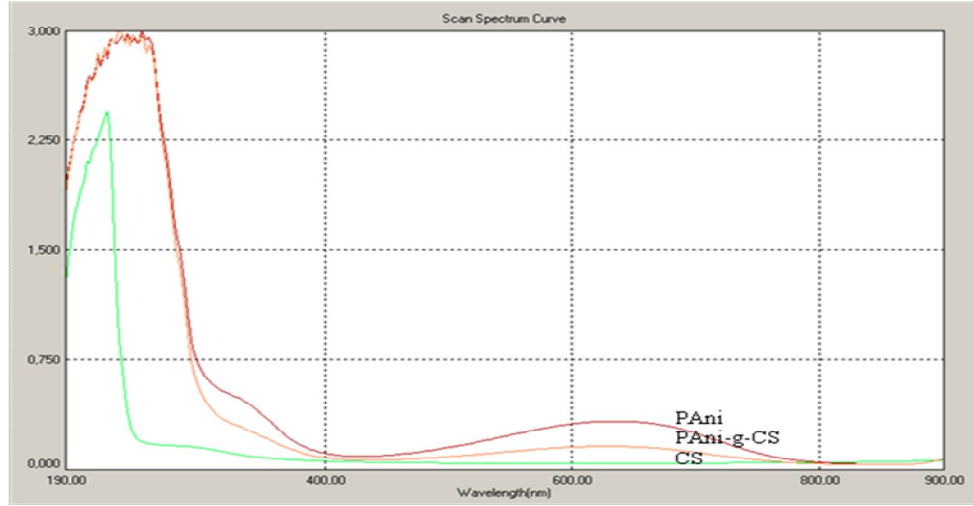
Şekil 4.9. PAni-g-CS kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu, $\text{DMSO-d}_6/\text{CF}_3\text{COOH}$ (90/10, V/V)



Şekil 4.10. PT-g-CS kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu, $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ (90/10, V/V)

4.3. UV Analizi Sonuçları

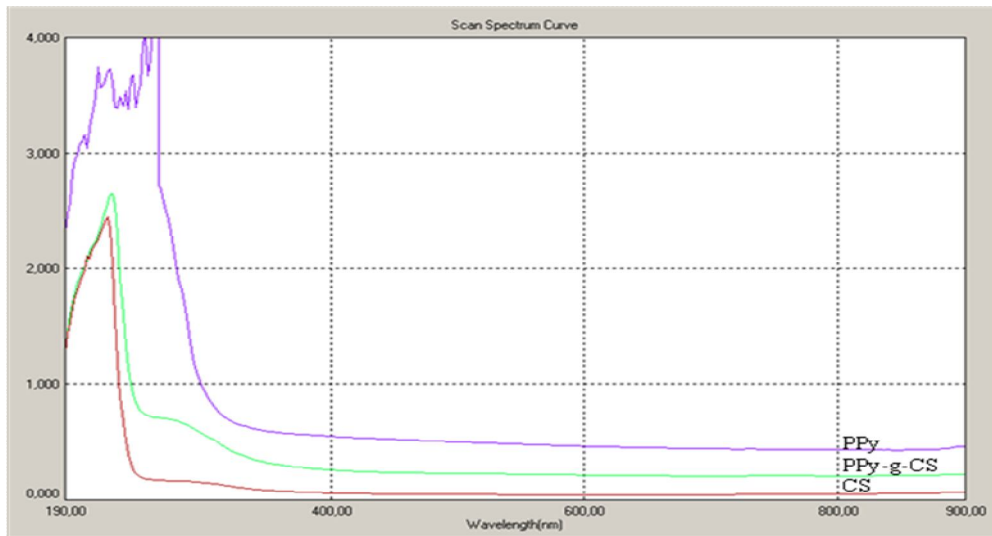
UV/Vis spektrumları Şekil 4.11-13’de her kopolimer için homopolimerlerini içerecek şekilde ayrı ayrı sunulmuştur. Şekil 4.11’de kitosan yapısına ait glikopiranoz yapılarının üst üste gelmesiyle 220 nm’de absorpsiyon bandı gözlenmiştir. 280 ve 330 nm’de gözlenen absorpsiyon bandı PANi yapısındaki benzenoid yapısına ait $\pi-\pi^*$ geçişlerini göstermektedir. 620 nm’de gözlenen band ise quinoid halkasının $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir (Tiwari and Singh, 2007). Dop edilmiş PANi üç farklı absorpsiyon bandı gösterir (300-400, 400-420 ve 740-800 nm). Bu bandlardan ikinci ve üçüncü bandlar sırasıyla doping seviyesi ve polaron oluşumu ile ilgilidir (Cho et al., 2004a). Numuneler dedop edildiği haliyle kullanıldığı için bu bandlar gözlenmemiştir. 620 nm’de band gösterdiğinden dolayı emeraldin bazı yapısındadır. Ayrıca, kopolimer yapısında PANi ve CS’ye ait karakteristik bandların gözlenmesi kitosan üzerine polianilinin aşılandığının bir göstergesidir.



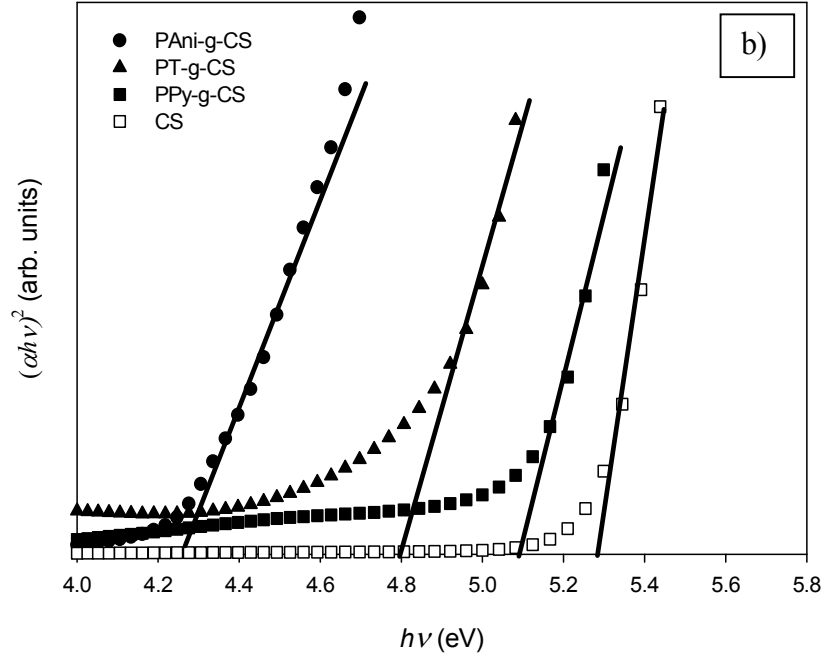
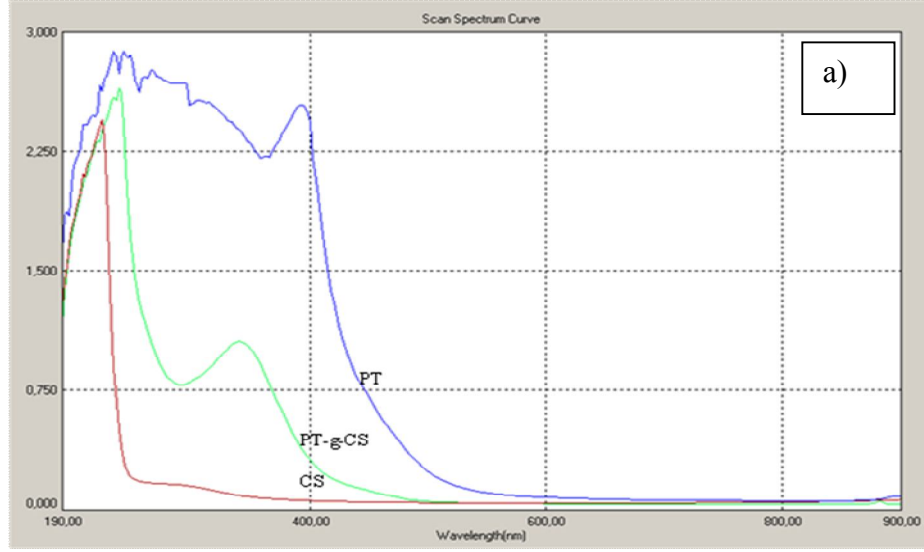
Şekil 4.11. PANi-g-CS kopolimerine ait UV/Vis spektrumu

Şekil 4.12’de görülen 315 nm’deki absorpsiyon bandı pirol halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Elde edilen spektrumda kopolimer yapısında her iki homopolimere ait bandtlar oluşmuştur.

Şekil 4.13’de PT içeren yapılara ait spektrum incelendiğinde 350 ve 370 nm’de gözlenen bandlar sırasıyla PT-g-CS ve PT yapılarında meydana gelen $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Bidan et al., 1996). Kopolimer yapısında meydana gelen bu geçişin daha düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.12. PPy-g-CS kopolimerine ait UV/Vis spektrumu



Şekil 4.13. a) PT-g-CS kopolimerine ait UV/Vis spektrumu, b) kopolimerlerin bant aralığı değerleri

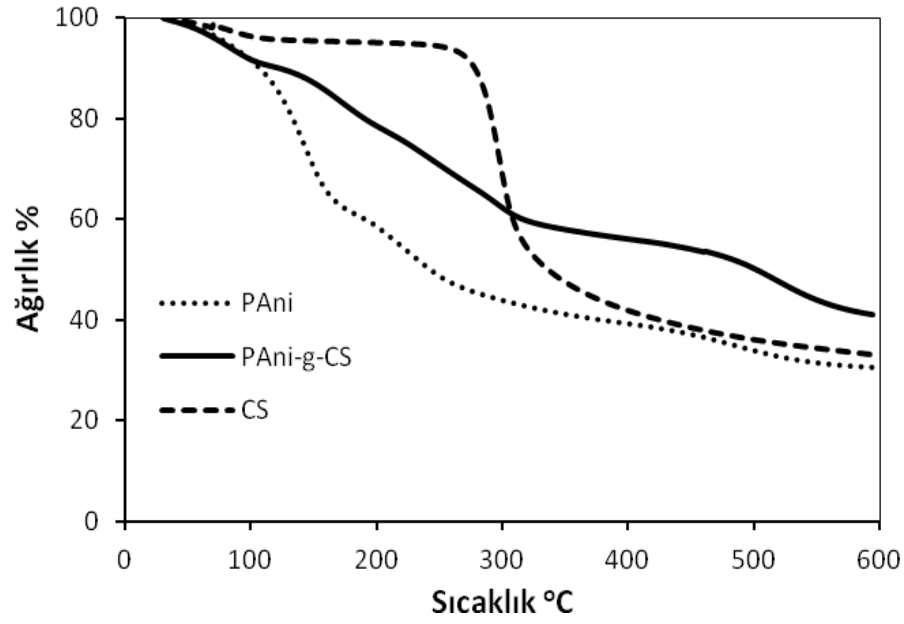
Yarı iletken kopolimerlerin optiksel bant aralıkları UV sonuçlarından yararlanılarak 190-900 nm aralığında belirlendi. Elde edilen bant aralıkları Şekil 4.14’de görülmektedir. CS’ye ait bant aralığı 5,3 eV değerinde iken kopolimerde iletken polimerlerin yapıya katılması neticesinde bant aralıklarının azaldığı belirlendi. Kopolimerler için elde edilen bant aralığı değerleri PAni-g-CS (4,3 eV), PPy-g-CS

(4,9 eV) ve PT-g-CS (5,2 eV) olarak hesaplandı. Bant aralığı değerlerindeki değişim aşılmanın gerçekleştiğini ve CS'nin iletkenliğinin arttığını açıklamaktadır.

4.4. Termal Analiz (TGA) Sonuçları

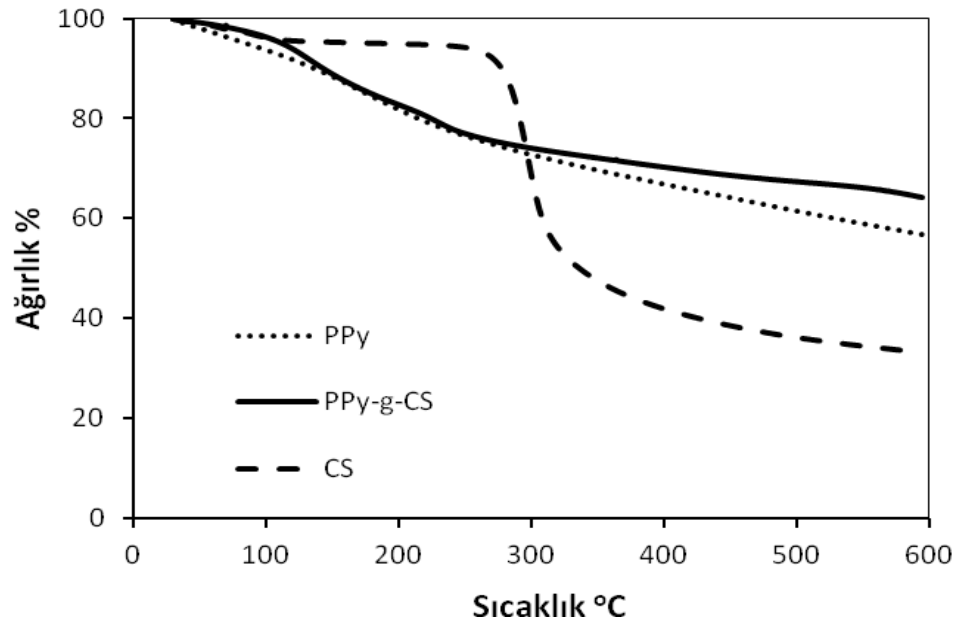
Sentezlenen polimerlerin termal kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla TGA analizi yapılmıştır. Şekil 4.14-16'da, 30-600 °C sıcaklık aralığında elde edilen, homopolimer ve kopolimerlere ait TGA eğrileri görülmektedir.

PAni-g-CS kopolimerine ait TGA eğrisi PAni ve CS ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.14'de verilmiştir. Kitosan genel olarak bilindiği gibi iki basamaklı bir bozunma sergilemiştir. Meydana gelen bu bozunmalardan ilki suyun uzaklaşması ve diğeri termal olarak bozunmadır (Tiwari and Singh, 2007). Bu adımlar sırasıyla 40–100°C ve 250– 350°C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde, termal kararlılığı zayıf olan kitosanın PAni ile kopolimerinin sentezlenmesi ile termal kararlılığında artış gözlenmiştir. CS iki basamaklı bir bozunma sergilerken PAni ve PAni-g-CS kopolimeri üç basamaklı bir bozunma sergilemiştir. Başlangıçta görülen 40-110 °C aralığında meydana gelen kütledeki yaklaşık %8'lik azalma yapıdaki fiziksel olarak bulunan adsorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 180-232 °C sıcaklık aralığında gözlenen azalma başlangıç bozunma sıcaklığı olmakla birlikte, dopant iyonlarının (Cl⁻) polimer yapısından uzaklaşmasını ifade eder. 455-565 °C sıcaklık aralığında meydana gelen üçüncü bozunma basamağı polimer zincirlerinde meydana gelen bozunmaları göstermektedir. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi PAni-g-CS yapısında her adımda gözlenen başlangıç bozunma sıcaklığı PAni'ye göre daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmiştir. Bu durum kopolimerin homopolimerine göre termal olarak daha kararlı hale geldiğini göstermektedir. 600 °C sonunda ortamda kalan madde miktarı açısından bakıldığında PAni-g-CS, %42>CS, %33>PAni, %31 olarak sıralanmaktadır (Mo et al., 2009). Tiwari and Singh (2007), kitosana iletken polimer aşılması ile termal kararlılığının arttığını rapor etmiştir.



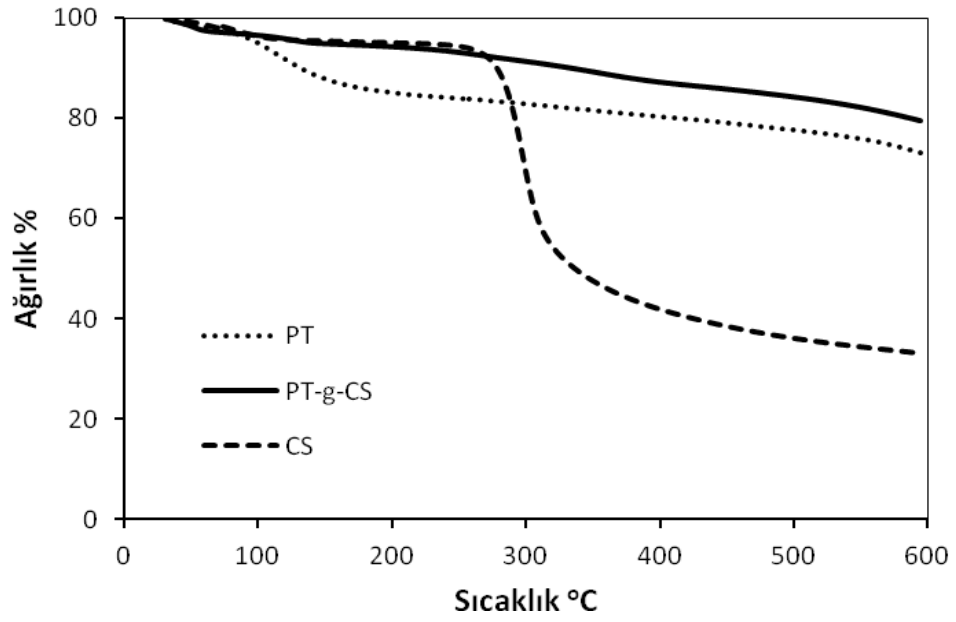
Şekil 4.14. CS, PAni ve PAni-g-CS'nin TGA diyagramı

Şekil 4.15., CS, PPy ve PPy-g-CS polimerlerinin termal davranışını göstermektedir. Kitosan ile iletken polimer arasında güçlü etkileşimlerin olması ve çapraz bağ bölgelerinin artmasının termal kararlılığın artmasına neden olduğu söylenebilir. Bu durum aşırı kopolimerin sentezini açıklar niteliktedir. 0-100 °C aralığında yapıdaki nem, monomer ve çözücü moleküllerinin uzaklaştığı basamağı (yaklaşık %6 azalmanın olduğu) ihmal ettiğimizde bütün numuneler için iki basamaklı bir bozunma meydana gelmiştir. 260-315 °C aralığında meydana gelen azalma dopant anyonların uzaklaşması olarak düşünülmektedir. 250-350 °C sıcaklık aralığı ise polipirol ve kitosan zincirlerinin bozunmasını göstermektedir. 600 °C sonunda ortamdaki kalan madde miktarı açısından incelendiğinde, PPy-g-CS, %65>PPy, %57>CS, %33 olarak sıralanmaktadır.



Şekil 4.15. PPy ve PPy-g-CS'nin TGA diyagramı

PT ve kopolimerine ait Şekil 4.16'daki, termal bozunma eğrileri incelendiğinde polianilin ve polipirolda olduğu gibi benzer bir bozunma meydana gelmiştir. Kopolimer yapısında PT'ye göre başlangıç bozunma sıcaklığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum PT'nin kitosana aşılması sonucu termal kararlılığın artışı ifade etmektedir. Kopolimer, üç basamaklı bir bozunma sergilemiştir. 0-100 °C sıcaklık aralığında yapıdaki nem, monomer ve çözücü gibi küçük moleküllerin uzaklaştığı ilk basamakta toplam kütlede yaklaşık %4'lük azalma meydana gelmiştir. 260-315 °C sıcaklık aralığında dopant anyonların uzaklaşmasıdır ki bu durum PT yapısında dopant iyonlarının hareket serbestliğinin fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Kitosan ile etkileşmelerin olduğu kopolimer yapısında ise dopant iyonlarının çok daha az hareket serbestliği bulunmaktadır. Bu nedenle kopolimeri, termal olarak daha kararlı kılmaktadır. 510-565 °C sıcaklık aralığında polimer zincirlerinde bozunmalar meydana gelmiştir. 600 °C sonunda ortamdaki kalan madde miktarı açısından bakıldığında PT-g-CS ortamda en çok bulunan polimerdir (PT-g-CS, %79>PT, %73>CS, %33).



Şekil 4.16. PT ve PT-g-CS'nin TGA diyagramı

Abthagir and Saraswathi (2004), polimerlerin yük transferi ve termal özellikleri üzerine yaptıkları bir çalışmada, ilk aşamada meydana gelen %3 (m/m)'lük kütle kaybının yapıda hapsolmuş durumdaki nem ve çözücünün uzaklaşmasından; ikinci aşamanın (200–350°C) dopant anyonlarının uzaklaşmasından ve son aşamada (600°C) kütle kaybının polimer zincirindeki kopmalardan kaynaklandığını rapor etmişlerdir.

Buradan sonuç olarak, kopolimer yapısında termal özelliklerin iyileştiği, başlangıç bozunma sıcaklıklarından ve ortamda kalan madde miktarından anlaşılmaktadır. Bütün numuneler için elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarları Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen polimerlere ait termal analiz sonuçları

Numune	Bozunma sıcaklıkları (°C)			600°C'de kalan madde miktarı (%m/m)
	*T _b	*T _m	*T _s	
CS	240	267	278	33
PAni	180	200	225	31
	410	455	485	
PPy	120	145	170	57
	430	450	475	
PT	260	275	303	73
	510	540	565	
PAni-g-CS	205	220	232	42
	455	480	518	
PPy-g-CS	158	340	521	65
	190	225	235	
PT-g-CS	275	396	315	79
	455	480	505	

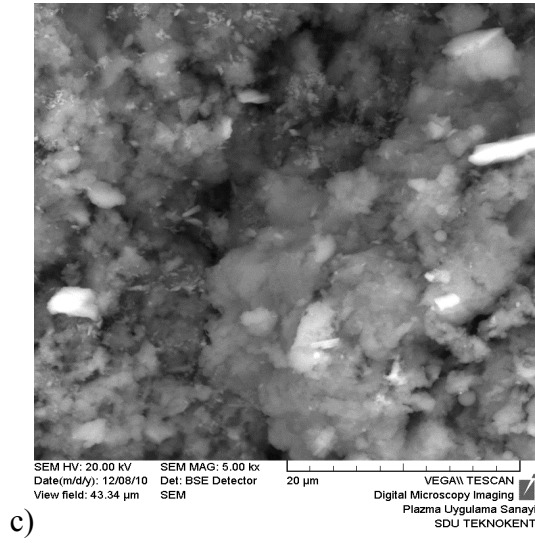
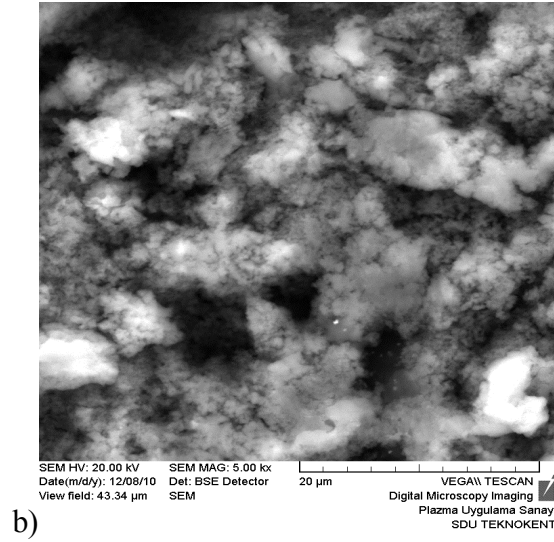
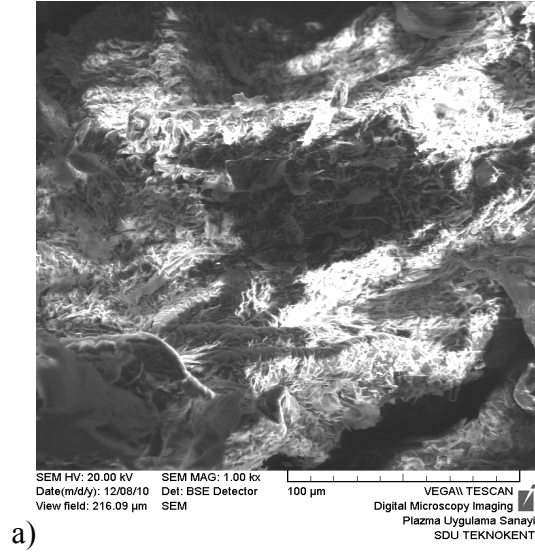
*T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı, *T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı,

*T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık.

4.5. SEM Analizi Sonuçları

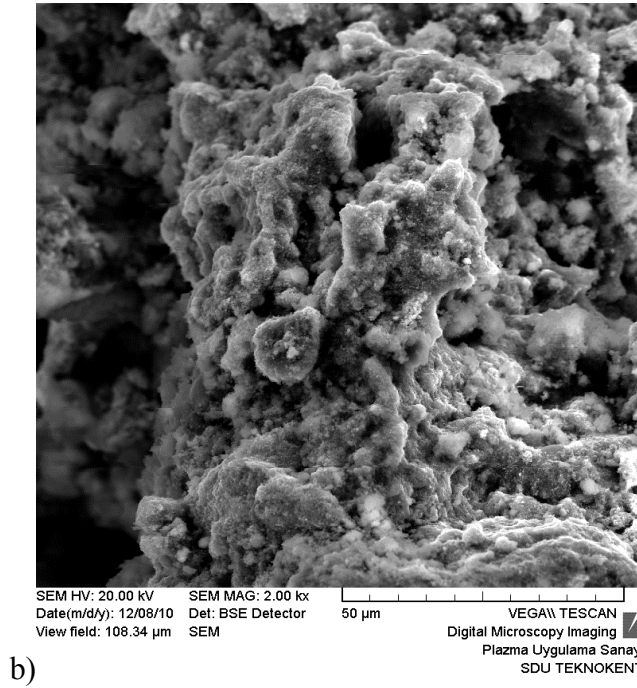
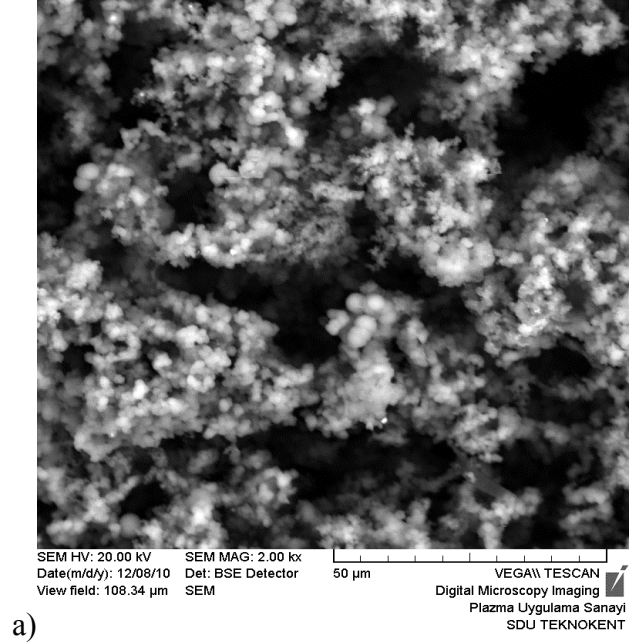
Sentezde kullanılan çözücü ve dopantın; oluşan polimerin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra polimerin morfolojik özelliklerini de etkilediği bilinmektedir (Cheung et al., 1988).

Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin morfolojik özellikleri SEM analiziyle belirlenmiştir. Şekil 4.17.a,b,c'de verilen mikrograflar CS, PAni ve PAni-g-CS yapılarının yüzey morfolojisini göstermektedir. film haline de gelebilen kitosan (a) doğrusal zincir yapısında boşluksuz bir yapıdadır. PAni (b) yüzeyi tuz yapısında olduğundan dolayı (Cl⁻ doplu) kısmi boşluklu bir görüntü vermiştir. Kopolimer yapısında (c), kitosan ve polianilin etkileşmesi sonucu kitosanın PAni yüzeyini kapladığı ve daha homojen bir yapıya dönüştürdüğü görülmektedir. Bu sayede yüzey boşluksuz ve daha pürüzsüz hale gelmiştir.



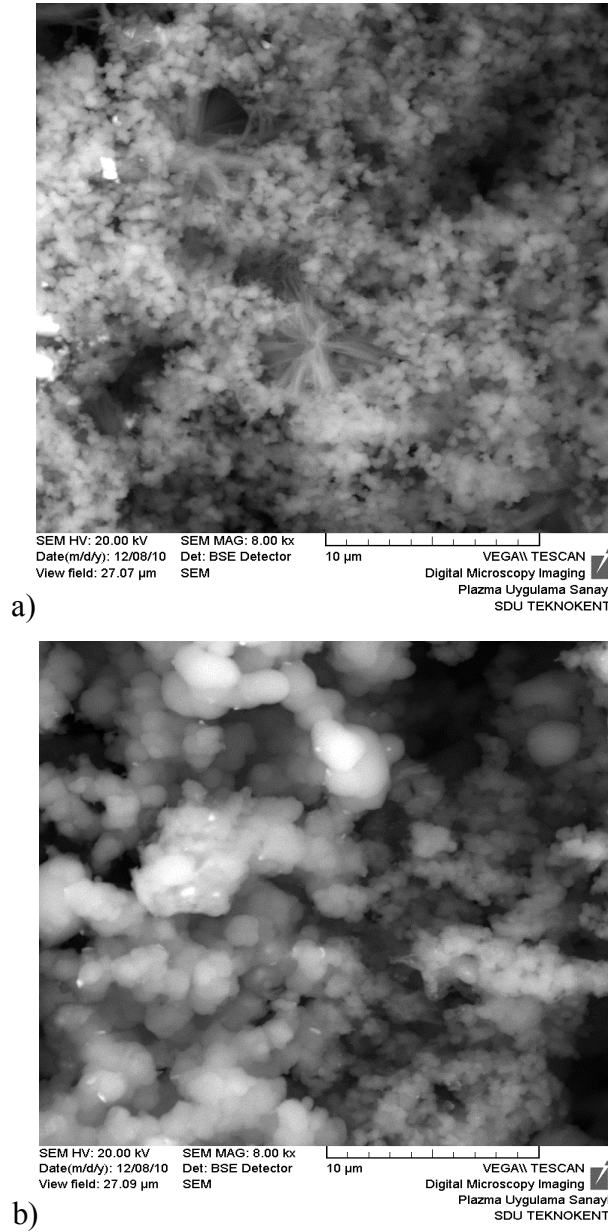
Şekil 4.17. a) CS, b) PANi ve c) PANi-g-CS polimerlerine ait SEM resimleri

Şekil 4.18.a, b’de, PPy ve PPy-g-CS polimerlerine ait SEM resimleri verilmiştir. PPy yapısının küresel ve düzenli taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Kopolimer yapısında kitosan ile etkileşme sonucunda PPy taneciklerinin yüzeyi kitosan ile kaplanmıştır. Bu sayede yüzeyi daha sıkı, boşluksuz ve homojen hale gelmiştir.



Şekil 4.18. a) PPy ve b) PPy-g-CS polimerlerine ait SEM resimleri

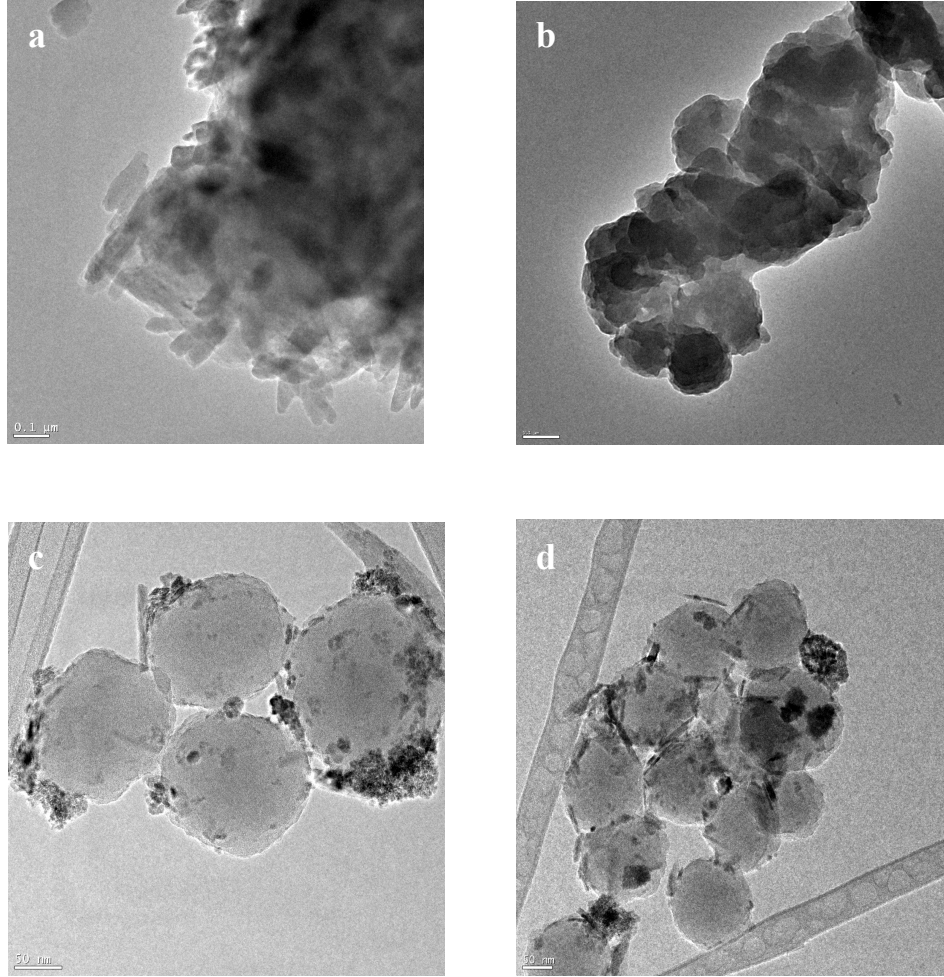
Şekil 4.19.a,b’de, PT ve PT-g-CS polimerlerine ait SEM resimleri verilmiştir. PT yapısının da küresel tanecikli yapıda olduğu ve homojen taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Kopolimer yapısında kitosan ile etkileşme sonucu yüzeyi az da olsa değişmiş, tanecik boyutu artmış ve süngerimsi bir hal almıştır. Bu etkileşimler sonucunda moleküllerin sahip olduğu grupların etkisi ile morfolojik özellikler değişmekle kalmayıp aynı zamanda yüzey yükü ve polaritesi de önemli ölçüde değişmiştir. Bu yüzey etkileri elektrokinetik çalışmalar adı altında açıklanmıştır.



Şekil 4.19. a) PT ve b) PT-g-CS polimerlerine ait SEM resimleri

4.6. TEM Analizi Sonuçları

Kopolimerlere ait TEM mikrografları Şekil 4.20.a-d'de görülmektedir. Elde edilen mikrograflar incelendiğinde; CS bazı kümelenmelerle birlikte düzensiz yaklaşık 200 nm uzunluğunda parçalı bir yapıdadır. Kopolimer yapısında CS ve iletken homopolimerler arasında bir etkileşmenin olduğu iki farklı renkteki yapılardan anlaşılmaktadır. Homopolimerler açık renk kitosan ise koyu renk bölgeleri göstermektedir. PAni-g-CS'ye ait TEM mikrografında tuz yapısında CS ve PAni dengeli bir dağılım göstermektedir. PPy-g-CS ve PT-g-CS kopolimer yapılarında, SEM resimlerinde de görüldüğü gibi küresel yapıda, yaklaşık 150 nm boyutunda tanecikler oluşmuştur.



Şekil 4.20. Numunelere ait TEM mikrografi (a) CS, b) PAni-g-CS, c) PPy-g-CS, d) PT-g-CS)

Ayrıca, polipirol ve politiyofen üzerinde aşılama nedeniyle kitosana ait yapıların kümелendiğı görölmektedir. Huang et al. (2006) sentezledikleri kitosan-g-PAA taneciklerinin bazı kümelenmeler olmakla birlikte 80 nm boyutunda olduğunu belirtmişlerdir.

4.7. Sentezlenen Polimerlerin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Hesaplanması

Polimerlere ait bazı fiziksel özelliklerin bilinmesi sentezin oluştuğunu destekleyen parametrelerden biridir. Ayrıca, zeta potansiyeli ve ER analizlerinde yardımcı bilgiler vermektedir. Bu amaçla hesaplanan polimerlerin yoğunluk, tanecik boyutu, dielektrik sabiti ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

7 atm basınç altında sıkıştırılarak, 13 mm çapında disk haline getirilen polimerlerin hassas terazide tartımları alınarak kalınlıkları dijital kumpas ile ölçölmüştür. Kütle/silindirin hacminden yararlanılarak polimerlerin yoğunlukları hesaplandığında kitosan en düşük yoğunluğa sahip iken iletken homopolimerlerin yoğunlukları kopolimeri ve CS’ye oranla daha yüksek değerde bulunmuştur. Kopolimer yapısında CS ile etkileşim meydana geldiğinden dolayı yoğunluk değerlerinde bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu durum zeta potansiyeli ölçömleri ve ER analizlerinde koloidal kararlılığın sağlanması açısından oldukça önemlidir.

Sentezlenen polimerlerin tanecik boyutu da koloidal kararlılık açısından önemlidir. Tanecik boyutunun küçöltölmesi amacıyla kurutulmuş polimerler bilyeli değirmende öğütöldü. Çizelge 4.3’de verilmiş olan hidrodinamik ve TEM tanecik boyutu değeri incelenğinde taneciklerin mikron-nano boyutta olduğı ve kopolimerlere ait tanecik boyutu değeri artış meydana geldiğı görölmüştür. Hidrodinamik yolla ölçölen çap değeri, tanecikler çözücü molekülleri ile çevrili olduğundan TEM sonuçlarına göre daha büyük ölçölmüştür. Bu sonuçlar, CS zincirleri ile CP* radikalleri arasında etkileşmeyi ve aşılamanın olduğunu açıklar niteliktedir. Benzer sonuçlar literatürde hidroksil carbonateapatite/kitosan kompozit sisteminde yapılan tanecik boyutu analizlerinde de gözlenmiştir (Murugan et al., 2005). Ayrıca, ER etkinin tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı, bu etkileşimler sonucunda

taneciklerin elektrotlar arasında polarize olarak zincir yapısı oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle elektoreolojik çalışmalarda tanecik boyutu büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. ER aktivite göstermesi beklenen tanecik yapısının yerçekimine karşı dayanıklı olabilmesi için boyutunun mikrometre mertebesinde olması araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Kojima et al. (1995), 15 μm –50 μm büyüklüğündeki taneciklerin ER özelliklerini incelemişler ve yüksek ER aktivite elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca, literatürde ER aktivite gösteren parçacıkların 0,1 μm ile 100 μm arasında olması gerektiği de rapor edilmiştir (Choi et al., 1997).

Çizelge 4.3. Sentezlenen polimerlerin hesaplanan bazı fiziksel değerleri (25 °C)

Polimer	İletkenlik (σ , S/cm)	Dielektrik sabiti	Yoğunluk (ρ , g/cm ³)	Tanecik boyutu (μm)	
				Hidrodinamik	TEM
CS	1×10^{-11}	325	0,72	0,30	0,20
PAni	3×10^{-5}	1110	1,17	0,11	-
PAni-g-CS	5×10^{-4}	433	0,92	0,23	0,10
PPy	3×10^{-5}	293	0,93	0,14	-
PPy-g-CS	4×10^{-5}	284	0,88	0,18	0,15
PT	6×10^{-5}	350	0,89	0,16	-
PT-g-CS	7×10^{-5}	328	0,83	0,20	0,13

Polimerlerin dielektrik sabiti (ϵ) ölçümleri empedans analizörü ile 25 °C sabit sıcaklık ve 1 MHz sabit frekansta yapılmıştır. E etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini dielektrik sabiti göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlenen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır (İyibakanlar ve Oktay, 2007). Zeta potansiyeli ve ER çalışmalarında süspansiyon ortamında asılı duran taneciklere dışarıdan bir elektrik alan kuvveti uygulanıp, tanecikler polarize olmaya zorlandığı için ER akışkanların davranışı dağılan fazın ϵ değeri ile yakından ilişkilidir (Lengalova et al., 2003a). İletken homopolimerlerin dipol rotasyonları CS ile etkileşime girmiş olan kopolimer

yapılarında kısıtlanacaktır. Zincir dönmelerinin zorlanması nedeniyle kopolimerlere ait ϵ değerleri iletken homopolimerlerine oranla azda olsa azalmıştır. SEM ve TEM analiz sonuçlarında da meydana gelen değişimler bu etkiyi açıklar niteliktedir.

Hem homopolimer hem de kopolimer yapılarının elde edilen iletkenlik sonuçlarına göre iletkenlik aralığı; $3 \times 10^{-5} \leq \sigma \leq 5 \times 10^{-4}$ S/cm arasında değişmektedir. CS'nin iletkenlik değeri 10^{-11} S/cm mertebesinde bulunmuştur. Kopolimer yapısında kitosan ile aşılama sonucunda iletkenlik değerlerinde az da olsa artış meydana gelmiştir. Elde edilen sonuçlardan kitosan dışındaki polimerlerin yarı iletken mertebesinde iletkenlik değerine sahip olduğu görülmüştür. En yüksek iletkenliği PAni-g-CS kopolimeri göstermiştir ki aşılama yüzdesinin en yüksek olduğu kopolimer dikkate alınırsa aşılama yüzdesinin iletkenlikte önemli bir rol oynadığını söyleyebiliriz. Saf halde yalıtkan olduğu bilinen kitosan film olma özelliğine sahip olan bir polimerdir. Asidik ortamda kolaylıkla jelleşebilme özelliğinden dolayı kopolimer yapısında da film halinde bulunduğu iletkenlik sonuçlarından anlaşılmaktadır. İletken polimerlerdeki elektron aktarımı dopant iyonların etkisi ile gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, kopolimer yapısında kitosan moleküllerinin bir film yapısı oluşturmamasından dolayı dopant iyonlarının hareketinin ve zincir düzenlenmelerinin daha hızlı olması nedeniyle iletkenlik değerinde artış gözlenmektedir (Marcasuzaa et al., 2010).

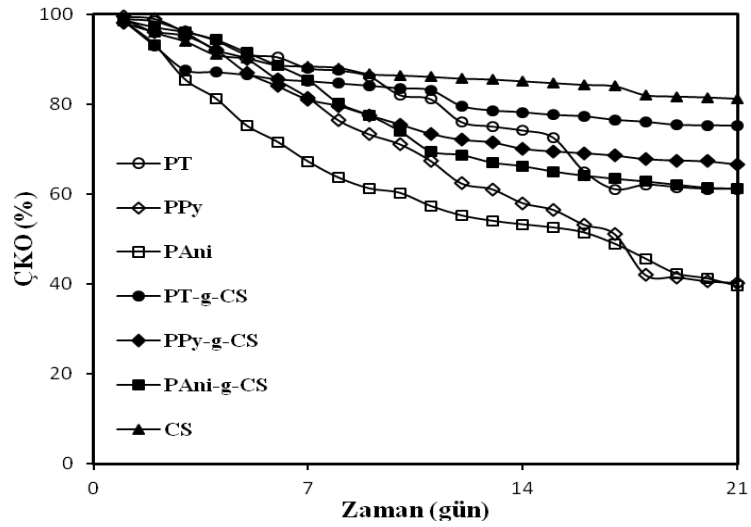
Bu bahsedilen durumlara ilave olarak kimyasal polimerleşmenin ve elde edilen kopolimerlerin iletkenliğinin çözücü, çözücü karışımının oranı, yükseltgen miktarı ve yapısı, tepkime süresi ve tepkime sıcaklığından etkilenmektedir. Ayrıca, sentez yöntemi iletkenliğin yanında polimerin morfolojisini ve elektrokimyasal aktivitesini de etkilemektedir (An et al., 2008). Bu faktörler aynı zamanda zeta potansiyeli ve ER ölçümlerinde polimerlerin davranışını etkileyen önemli kriterlerdir.

4.8. Polimer/SO Süspansiyonlarının Çökelme Kararlılıkları

Elektrokinetik çalışmalarda ve elektroeolojik akışkanlarda aranan en önemli özelliklerden birisi çökelme kararlılığıdır. Süspansiyonların uzun süre ve çeşitli

çevre şartlarında çökelme göstermemeleri ve tortu bırakmamaları istenir. Dağılan fazın hacim kesrinin %15’den fazla olduğu süspansiyonlarda tanecik boyutunun çok küçük olmasından dolayı deney tüpleri içinde topaklanmalar meydana gelmiştir. Bundan dolayı süspansiyonlar en yüksek hacim kesri olan %15 hacim kesrinde hazırlanmıştır. Koloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisini araştırmak amacıyla silikon yağı (SO) içerisinde $\phi = \%15$ hacim kesrinde her bir polimer için hazırlanan yedi farklı polimer/SO süspansiyonları, 25°C’de sabit sıcaklıktaki su banyosunda bekletildi ve 21 gün süre boyunca sistemlerin çökelme kararlılıkları belirlendi. İlk çökelmenin görüldüğü an süspansiyonun koloidal kararsızlık göstermeye başladığı an olarak belirlenmiştir. Çökelme kararlılığı oranları (ÇKO) Eşitlik 3.3. yardımıyla hesaplandı. Elde edilen değerler çökelme kararlılığına dağılan faz türünün etkisi olarak Şekil 4.21’de, sunulmuştur. Homopolimerlerin ÇKO değerleri %40-61 arasında değişirken kopolimerlerin ÇKO değerleri %61-83 arasında değişmektedir. Koloidal bakımdan en kararlı süspansiyon CS/SO (%83) iken en kararlı kopolimerin ise PT-g-CS/SO (%78) süspansiyonu olduğu gözlemlenmiştir. Bu da endüstriyel uygulamalar açısından istenilen bir sonuçtur. Benzer sonuçlar literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından çeşitli süspansiyon sistemleri için rapor edilmiştir (Liqin and Xiaopeng, 2006).

Koloidal kararlılık üzerinde etkin olan faktörlerden bir tanesi dağılan faz ile dağıtıcı faz arasındaki yoğunluk farkıdır. SO’nun yoğunluğu $\rho_{SO}=0,97 \text{ g/cm}^3$ olduğundan kitosan ve kitosan içeren numunelerin çökelme kararlılıkları beklenildiği gibi azda olsa daha yüksek bulunmuştur. Yoğunluklar açısından koloidal kararlılığa bakıldığında numunelerin yoğunlukları birbirlerine yakın olduğundan belirgin bir fark gözlenmemiştir. Bununla birlikte, kopolimer yapılarında yapıya giren kitosan tanecik yüzeyindeki iyon şiddetini artırır ve artan iyonik şiddet taneciklerin bir araya gelerek çökmelerine engel olmaktadır. Bu durum Stoke yasasına (Morris et al., 2011) uygun olarak koloidal kararlılığın diğer adıyla çökelme kararlılığının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca sentezlenen polimerlerin kimyasal yapılarının farklı olması ve tanecik yüzeyindeki zeta potansiyellerinin farklılığı nedeniyle çökelme oranlarında farklılıklar meydana gelmiştir.



Şekil 4.21. Çökelme kararlılığı üzerine dağılan faz türünün etkisi ($\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C)

4.9. Elektrokinetik Ölçüm Sonuçları

Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin elektrokinetik özellikleri Lazer Doppler Elektrophoresis tekniği ile çalışan Malvern Nano-ZS marka zeta-sizer cihazı ile belirlenmiştir. Hazırlanan örneklerin hepsinde zeta potansiyeli;

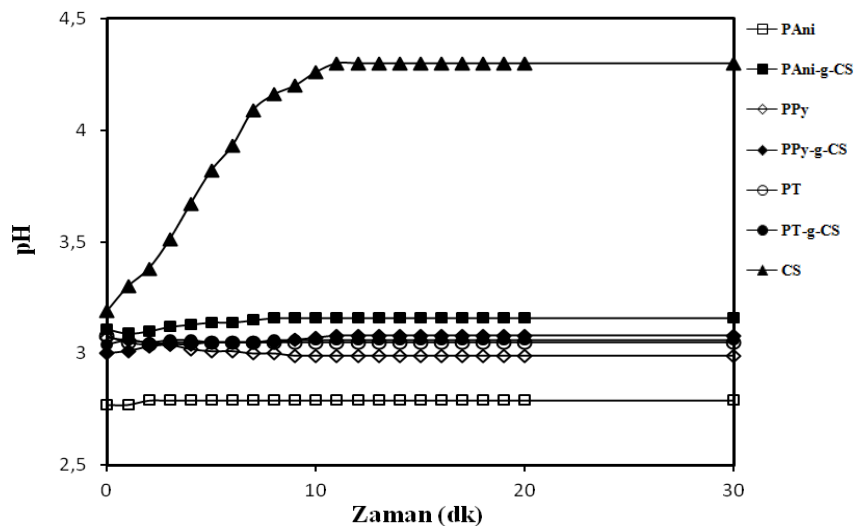
Sabit sıcaklıkta pH'nın ii) Çeşitli değerliklere sahip NaCl, BaCl₂, AlCl₃, Na₂SO₄ gibi katyonik ve anyonik tuzların iii) Katyonik yüzey aktif madde (CTAB), anyonik yüzey aktif madde (SDS), non-iyonik yüzey aktif maddelerin (Triton-X) ve iv) Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Şekillerde kullanılan boş işaretli simgeler aynı şeklin homopolimer yapısını göstermektedir.

4.9.1. pH üzerine zamanın etkisi

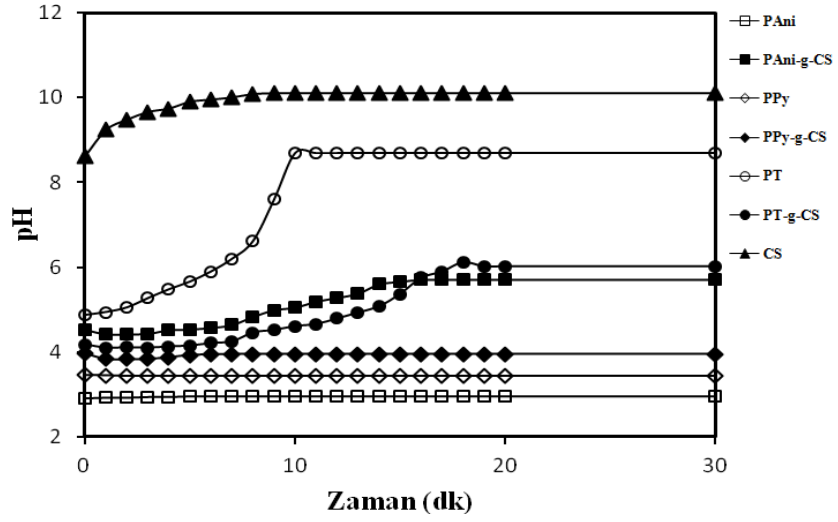
Polimerlerin pH özelliklerinin belirlenmesi için farklı ortamlarda pH'nın zamanla değişimini incelenmiştir. Polimerlerin sulu ortamdaki kimyasal davranışları 0,1 g/L katı içeren süspansiyonda zamana bağlı olarak doğal, asidik ve bazik ortamda incelenmiştir. Süspansiyonun pH'sı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.22-24'de sırasıyla pH=3; 6 ve 9 çözelti ortamlarında görülmektedir. pH dengesinin kurulması için geçen sürenin

belirlenmesi zeta potansiyeli ölçümlerinde ne kadar süre süspansiyonun beklemesi gerektiği hakkında bilgi vermektedir. Şekil 4.22’da görüleceği gibi CS bazik karakterde bir polimerdir ve asidik bölgede (pH=3) denge pH’ı 4,3 olarak ölçülmüştür. PH değerlerinde meydana gelen değişimler çözelti içerisindeki asidik ve bazik iyonların polimer yapısındaki gruplarla etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır. pH değerlerinde zamanla meydana gelen azalma, polimer içindeki katyonik gruplar ve Fe^{3+} dopant iyonlarından dolayı çözeltiye geçen pozitif yüklü iyonlarla su içindeki OH^- iyonlarının birleşerek ortamdaki hidroksil iyonlarının azalmasıyla izah edilebilir. pH değerlerinde gözlenen artışın nedeni olarak ise polimer yapısında bulunan negatif yüklü grupların (OH^- ve Cl^- gibi) H^+ iyonları ile etkileşerek ortamdaki H^+ derişimini azaltması ile açıklanabilir. Korkmaz (2008), yaptığı bir çalışmada modifiye sepiyolit süspansiyonlarının zamanla durulma pH değerlerini incelemiştir. Numunelerin 200 dk sonunda dengeye geldiğini ve modifiye yapıların pH değerlerinde, zamanla Si atomlarının OH^- iyonları ile birleşmesi neticesinde azalma meydana geldiğini rapor etmiştir.

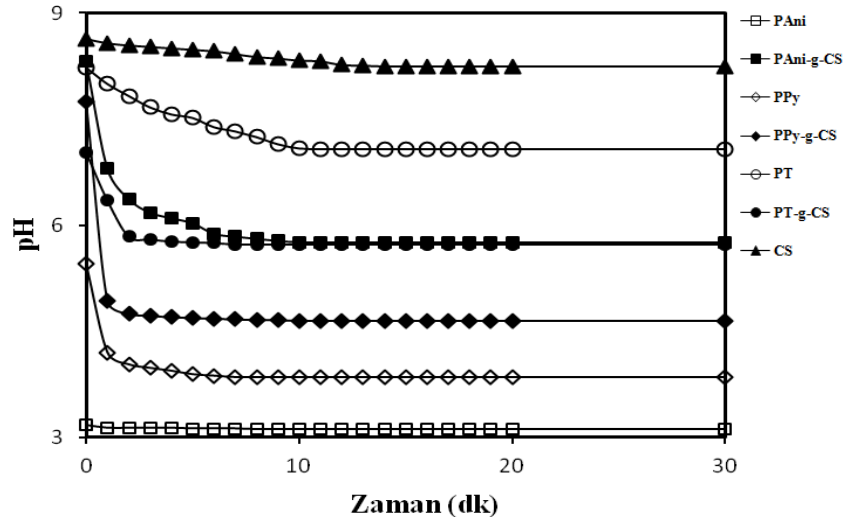
Elde edilen sonuçlar, numunelerin 30 dakika sonunda iyonik dengeye ulaştığını ve kararlı kaldığını göstermiştir ki bu denge anında zeta potansiyeli sıfırdır. Bundan sonraki zeta potansiyeli ölçümlerinde hazırlanan koloidal dispersiyonlardan en az 30 dakika bekletildikten sonra örnekler alınıp ölçümlere başlanmıştır.



Şekil 4.22. pH üzerine zamanın etkisi ($pH_{ortam} = 3$, $c = 0,1g/L$)



Şekil 4.23. pH üzerine zamanın etkisi ($pH_{\text{ortam}}=6$, $c=0,1\text{g/L}$)



Şekil 4.24. pH üzerine zamanın etkisi ($pH_{\text{ortam}}=9$, $c=0,1\text{g/L}$)

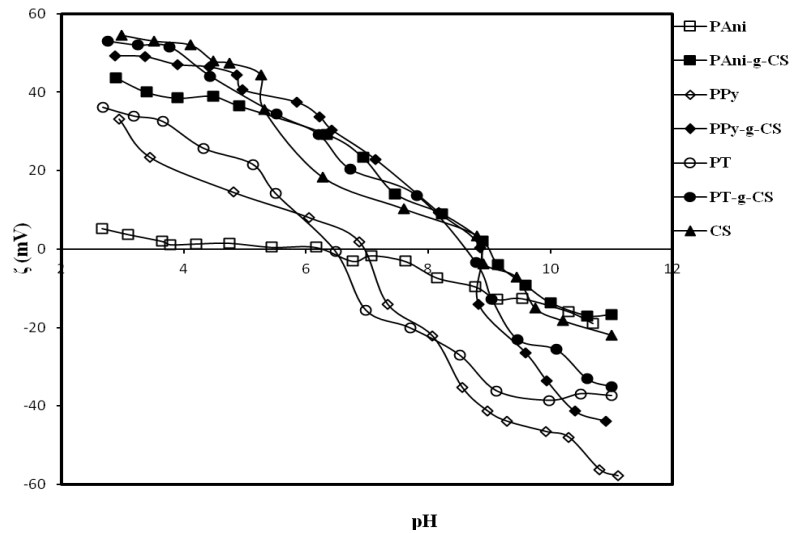
4.9.2. Zeta potansiyeli üzerine pH etkisi ve pH_{IEP} 'nin belirlenmesi

Sentezlenen numunelerden hazırlanan koloidal dispersiyonların zeta potansiyelinin (ζ) pH ile değişimine ait grafikler Şekil 4.25'de görülmektedir. Bu grafikten elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Polimer numunelerinin IEP'nin tayini ve pH etkisinin belirlenmesi için 1×10^{-3} M NaCl ortamında $pH=3-11$ aralığında zeta potansiyel ölçümleri yapılmış ve elde

edilen sonuçlar Şekil 4.25’de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi homopolimer içeren süspansiyonlara ait IEP’nin pH 6,5 civarında olduğu ve kopolimer içerenlerin ise kitosana daha yakın bölgede (pH=9) IEP’ye sahip olduğu bulunmuştur. Bu durum CS ile iletken homopolimer arasında etkileşmenin olduğunu açıklayan bir sonuçtur. pH 3-6,5 aralığında ortamdaki H^+ iyonlarının artması ile elektriksel çift tabaka bastırılır tanecik yüzeyinde pozitif yük miktarı artar ve dolayısıyla zeta potansiyel değeri pozitif değere kayar.

Süspansiyonun pH değerinin artması ile polimerin pozitif yük merkezleri üzerine hidroksillerin adsorplanması artış gösterir. Asidik bölgede en yüksek zeta potansiyeline sahip olan CS yapısındaki hidroksil iyonları sayesinde fazla miktarda pozitif yükü yüzeyine çeker ve iyonlaşmayı engeller. Bu durum zeta potansiyelinin yüksek olmasına neden olur (+54,5 mV). Bazık bölgede ise hidroksil iyonlarının yüzeyden iyonlaşması kolaylaşır ve tanecik etrafında negatif yük yoğunluğu artar. Bu nedenle zeta potansiyelinde negatif yönde bir değişmeye neden olur (-20 mV).



Şekil 4.25. Zeta potansiyeline pH'nın etkisi (1×10^{-3} M NaCl çözeltisi içinde $c = 0,1 \text{ g/L}$)

Asidik pH'larda X-OH grupları protonlanarak $X-OH_2^+$ gruplarını oluşturması nedeniyle, katı tanecikler pozitif zeta potansiyeli gösterirler. İzoelektronik noktanın üzerindeki pH'larda ise katı tanecik yüzeyindeki X-OH gruplarının proton

kaybederek $X-O^-$ haline gelmeleri nedeniyle zeta potansiyeli negatif değerler alır (Tekin, 2004). Kopolimerlerin, homopolimerlere oranla daha büyük zeta potansiyeli göstermeleri CS'nin iyonlaşabilen gruplarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

Yapılmış olan bir çalışmada, kitosan süspansiyonunda zeta potansiyelin artan MMT ile değişimi araştırılmıştır. 1%'lik kitosan çözeltisinin zeta potansiyeli +86,6 mV olarak ölçülmüş ve artan MMT oranıyla negatif yönde değişme göstermiştir (Reghan et al., 2003). N-karboksil grubu bağlanmış polipirol ve polistiren lateks kopolimer sisteminin (PS/PPyCOOH) (core-shell) sentezi ve CdS taneciklerinin kopolimer sistemi ile etkileşmesine yönelik yapılan çalışmada (Jodar et al., 2006), belirli pH aralığında zeta potansiyelleri belirlenmiştir. CdS ve PS/PPyCOOH yapılarının izoelektronik noktadaki pH'ı 3,3 ve 6,8 olarak bulunmuş ve bu aralıktaki zeta potansiyelleri, PS/PPyCOOH (+15 mV) yüzeyine CdS (-25 mV) yapılarını elektrostatik olarak sabitleyecek değerde olduğu görülmüştür.

Bu sonuçlardan yararlanılarak, numunelerin koloidal kararlılık için olması beklenen aralıkta ($+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$) zeta potansiyeli değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, Kopolimer yapılarının iletken homopolimerlerine oranla CS molekülünün etkisinden dolayı asidik bölgede daha kararlı süspansiyonlar oluşturdukları belirlenmiştir. Çizelge 4.4'de numunelerin pH_{IEP} değerleri incelendiğinde CS içeren kopolimerlerin pH_{IEP} değerlerinin homopolimerlere göre daha yüksek pH_{IEP} değerlerine sahip olduğu saptanmıştır. CS etkisiyle kopolimer yapısındaki iyonlaşabilen gruplar, iyonlaşan grupları bastırarak IEP değerlerini daha yüksek pH'a kaydırır. Homopolimerlerin farklı yapıda olması IEP'de farklılıklara sebep olur. Ayrıca, ortamdaki iyonların türü, sayısı ve yapısı da ECT kalınlığını etkiler ve buna paralel olarak zeta potansiyeli değişir.

Çizelge 4.4. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi ve pH_{IEP} değerleri (1×10^{-3} M NaCl çözeltisi)

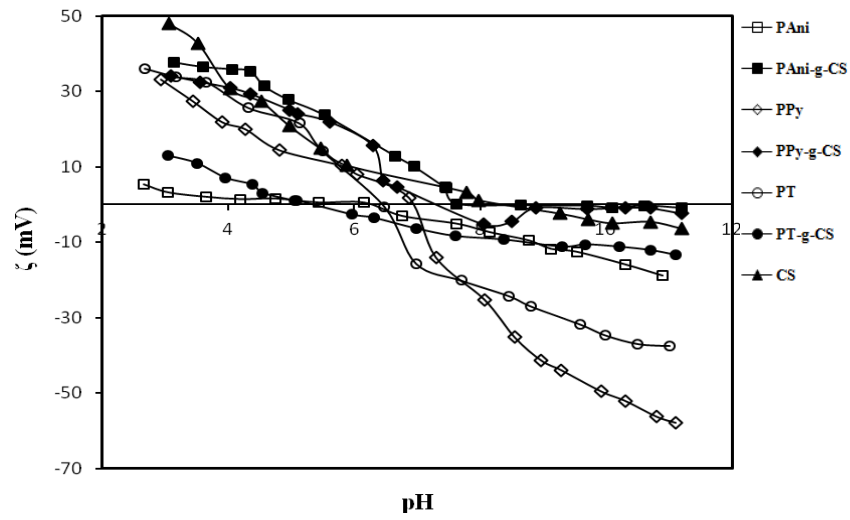
Numune	Normal pH	Normal ζ (mV)	Min pH	Min pH daki ζ (mV)	Max PH	Max pH daki ζ (mV)	IEP pH
CS	6,38	10,2	2,98	54,5	11	-22	8,8
PAni	3,7	0,935	2,66	5,28	10,7	-18,9	6,16
PAni-g-CS	4,6	-8,3	2,89	43,7	11	-16,7	8,89
PPy	3,9	12,2	2,94	33,2	11,1	-57,8	6,87
PPy-g-CS	4,8	16,2	2,88	49,2	10,9	-43,8	8,9
PT	4,49	-11,4	2,68	36,1	11	-37,4	6,48
PT-g-CS	4,3	-6,4	2,75	53	10,9	-39	8,8

4.9.3. Farklı değerlikli tuzların zeta potansiyeline etkisi

Bir katı yüzeyi, polar bir sıvı ortamıyla temas ettiği zaman elektrokinetik olay gözlenir. Çünkü katı-sıvı ara yüzeyinde bir elektriksel çift tabaka meydana gelir. Bir katı yüzeyinin polar bir atom ile temasında yüzey üzerindeki potansiyel yüzey gruplarının iyonlaşması, katyon ve anyonların tercihli adsorpsiyonu, katyon ve anyonların izomorfik yer değiştirmeleri, elektronların kazanılması veya kaybedilmesi olayları meydana gelir.

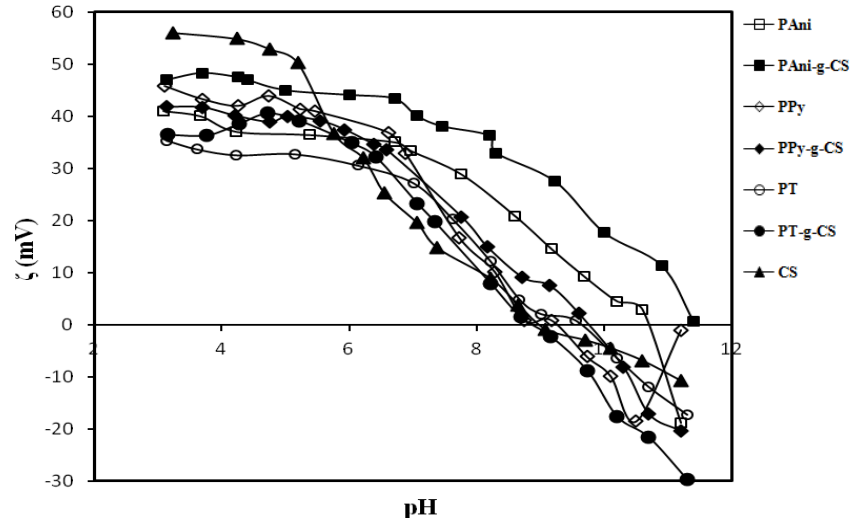
Bu bölümde, sentezlenen polimerlerin elektrokinetik özellikleri aynı derişimdeki tek, çift ve üç değerlikli NaCl, BaCl₂, AlCl₃ katyonik elektrolit ve -2 yüklü (SO₄⁻²) Na₂SO₄ anyonik elektrolit çözeltileri içerisinde araştırılmıştır. Şekil 4.25’de görüldüğü gibi tek değerlikli bir tuz içeren NaCl_(aq) çözeltisinden gelen 10⁻³ M Na⁺ iyonu numunelerin zeta potansiyelini artan pH ile negatif bölgeye kaydırmıştır. pH değişimi ile difüz tabakayı etkileyen iyonların miktarı ve türü de değiştiğinden IEP noktaya ulaşılmıştır. Ardından zeta potansiyeli bütün numuneler için negatif değerde kalmıştır. Değerliği yüksek tuzlar kullanıldığında iyonik şiddet değiştiğinden dolayı iyonlar difüz tabakayı daha fazla sıkıştırır. Bu durum, Zeta potansiyeli değerlerinin de daha farklı değer almasına neden olur. Şekil 4.26’da iki (Ba⁺²) ve üç değerlikli (Al⁺³) katyonik tuzlar, tek değerlikli (Na⁺) katyona göre iyonik şiddeti daha fazla

arttırdıkları için elektriksel çift tabakayı bastırarak Zeta potansiyeli değerini pozitif bölgeye kaydırıldığı görülmektedir. Fazla pozitif değerliğe sahip iyonların taneciğin Zeta potansiyeli değerini pozitif bölgede tuttuğu ve pH değişimine karşı kararlı olduğu daha bazik bölgede IEP oluşturmamasından anlaşılmaktadır. Ayrıca iki değerlikli Ba^{2+} iyonunun çapı ortamda bulunan diğer bütün iyonların çapından daha büyük olduğu için ortamda bulunan iyonların Ba^{2+} ile yer değiştirmesi daha güçtür. Bu durumda bazik ortamda dahi difüz tabakada Ba^{2+} iyonları bulunduğundan bazı numunelerde ikinci bir IEP gözlenir ve Zeta potansiyeli pozitif bölgeye kayar.



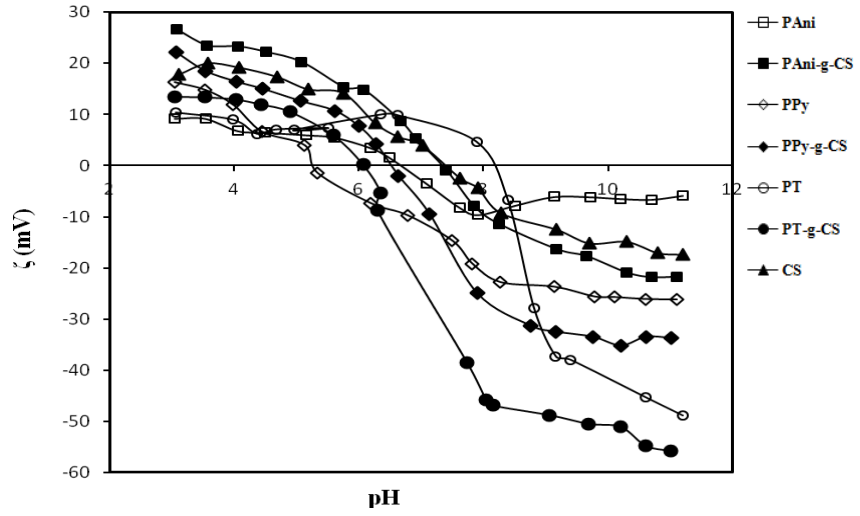
Şekil 4.26. Çift değerlikli (1×10^{-3} M $BaCl_2$) katyonik tuzun zeta potansiyeli üzerine etkisi ($c = 0,1$ g/L)

Tek değerlikli katyonlar sudaki Zeta potansiyeli değerinden daha yüksek Zeta potansiyeli değeri 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 zeta potansiyeli değeri elde edilir. Çift değerlikli katyonlar ise tek değerlikli iyonla göre elektriksel çift tabakayı daha çok sıkıştıracağından Gouy Chapman modeline göre zeta potansiyeli değerinde daha fazla düşüş meydana gelir ve daha düşük zeta potansiyeli gösterir (Yukselen and Kaya, 2003).



Şekil 4.27. Üç değerlikli (1×10^{-3} M AlCl_3) katyonik tuzun zeta potansiyeli üzerine etkisi ($c = 0,1$ g/L)

Şekil 26 ve 27’de görüldüğü gibi 10^{-3} M $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ iyonları ζ -potansiyeli değeri asidik ve bazik bölgelerde kararlı süspansiyonlar oluşturacak şekilde etkilemesine rağmen, 10^{-3} M $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ iyonları kullanıldığında taneciklerin ζ -potansiyeli değerini asidik bölgede daha kararsız ($\zeta \leq +30$ mV) bazik bölgede daha kararlı şekilde ($\zeta \leq -30$ mV) etkilemiştir. ζ -potansiyeli üzerine anyonik tuzların etkisi incelenirken numunelerin pH_{IEP} değerlerinde asidik yöne doğru bir kayma meydana gelmiştir (Bkz. Şekil 4.28.). Bu durum katyonik tuzlarda olduğu gibi artan negatif yük miktarı difüz tabakayı daha güçlü sıkıştırır ve yüzeydeki pozitif yüklerle daha fazla etkileşme girmesine bağlanabilir. Böylece taneciğin yüzeyi düşük pH değerlerinde bile negatif yüklü olabilir.



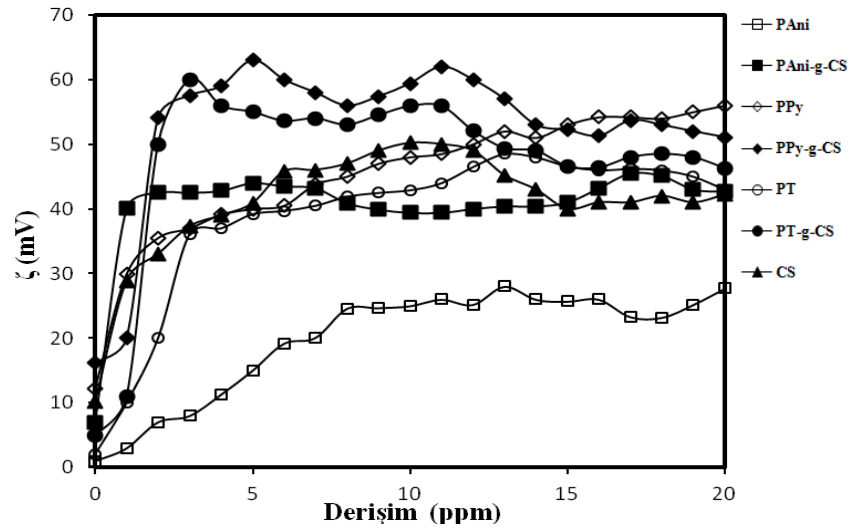
Şekil 4.28. Çift değerlikli (1×10^{-3} M Na_2SO_4) anyonik tuzun zeta potansiyeli üzerine etkisi ($c = 0,1$ g/L)

4.9.4. Zeta potansiyeli üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi

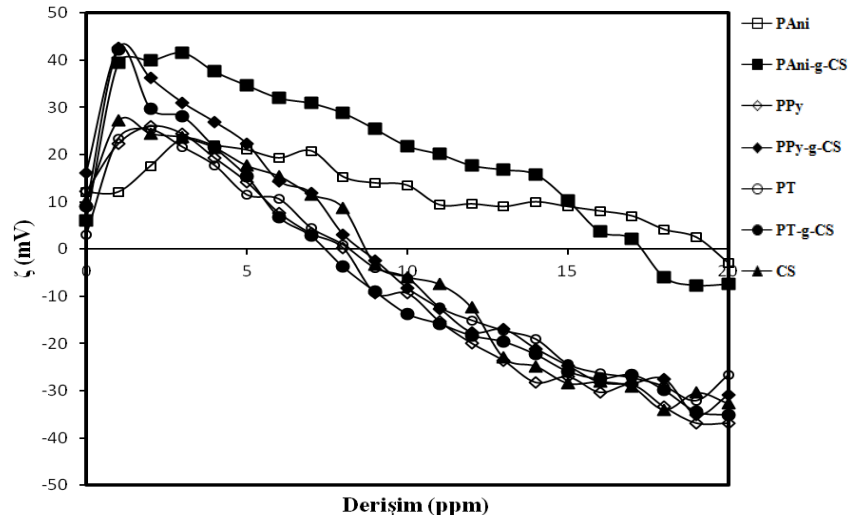
Bazı iyonlar tanecik yüzeyine karşı özel bir ilgiye sahip olurlar ve kulombik ve kulombik olmayan kuvvetler yardımıyla stern tabakası içerisine çekilerek yüzeye sıkıca adsorplanırlar. Yüzey aktif maddeler bu tür iyon sınıfından sayılırlar ve zeta potansiyelini önemli ölçüde etkilerler. Katyonik, anyonik ve yüksüz yüzey aktif maddelerin kullanıldığı ölçümlerde elde edilen sonuçlar aşağıda açıklanmıştır.

Şekil 4.29’da görüldüğü gibi katyonik yüzey aktif maddenin (CTAB) koloidal dispersiyon ortamına ilave edilmesi sonucu polimer taneciklerin yüzeyi pozitif iyonlarla kaplanmaya başlanmıştır. Polimer çözeltisine eklenen CTAB molekülü alkil grubu pozitif yüklü ve Br^- şeklinde iyonlaşır. Polimer yüzeyine pozitif yüklü alkil grubunun adsorblanması sonucu yüzey pozitif değerlik kazanır. Difüz tabaka içerisinde katyon derişiminin artması sonucu zeta potansiyeli değerlerinde artan CTAB derişimi ile orantılı olarak artış gözlenmiştir. Mevcut zeta potansiyelindeki bu artış negatif zeta potansiyeline sahip polimerler için IEP oluşumuna neden olmuştur. Başlangıç derişimlerinde zeta potansiyelindeki artış hızlı olmasına karşılık (yaklaşık 5 ppm’e kadar) belirli derişimden sonra yüzeyin pozitif yük kazanmasından dolayı daha yavaş ilerlemiştir (Sharma et al., 1996). Anyonik yüzey aktif madde (SDS)

ilavesi ile (Şekil 4.30.) ise taneciklerin ζ -potansiyeli değerin mevcut değerinden negatif bölgeye doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum negatif yüklü alkil grubunun polimer yüzeyinde adsorplanması sonucu meydana gelmiştir. Düşük SDS derişimlerinde yüzeyde yük hareketliliğinden dolayı zeta potansiyelinde kısmi bir artış olmasına rağmen SDS derişimi arttıkça yüzey negatif yükle yüklenerek zeta potansiyeli negatif yönde yükselmiştir. 20 ppm SDS ilavesi sonunda PAni ve PAni-g-CS polimerleri kararsız süspansiyonlar oluştururken diğer polimerler kararlı süspansiyonlar oluşturmuşlardır ($\zeta \leq -30$ mV).

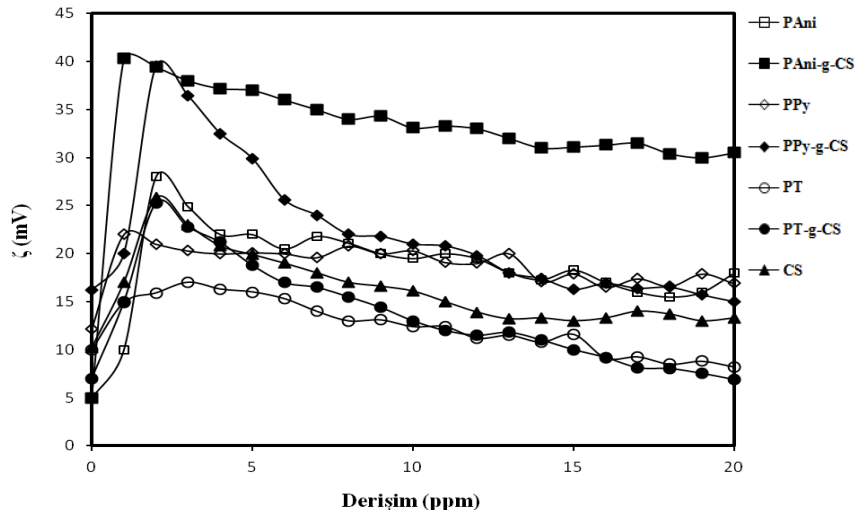


Şekil 4.29. Katyonik yüzey aktif maddenin (CTAB) zeta potansiyeli üzerine etkisi (c = 0,1 g/L)



Şekil 4.30. Anyonik yüzey aktif maddenin (SDS) zeta potansiyeli üzerine etkisi (c = 0,1 g/L)

İyonik olmayan yüzey aktif madde (Triton-X) ilavesinin polimer taneciklerinin ζ -potansiyeli üzerinde etkisinin olduğu Şekil 4.31’de görülmektedir. Yüzeyin yüksüz gruplar tarafından sarılması sonucu zeta potansiyelinde bir azalmanın olması beklenen bir sonuçtur. Yüksüz grupların yüzeyde absorplanması sonucu, tanecik etrafındaki mevcut iyonlar uzaklaşır ve zeta potansiyeli değişir. Ayrıca, artan iyon derişimi EÇT kalınlığını azaltır, bu nedenle zeta potansiyeli değeri azalmalar meydana gelir. Kirby ve Hasselbrink (2004), birçok polimerin hidrofobik yüzeye sahip olduğundan, küçük derişimlerdeki YAM tampon katkılarında ζ -potansiyeli üzerinde çok büyük etkisi olduğunu belirtmiştir. Bu bakımdan elde ettiğimiz sonuçlar bu yaklaşımla uyum içerisindedir.

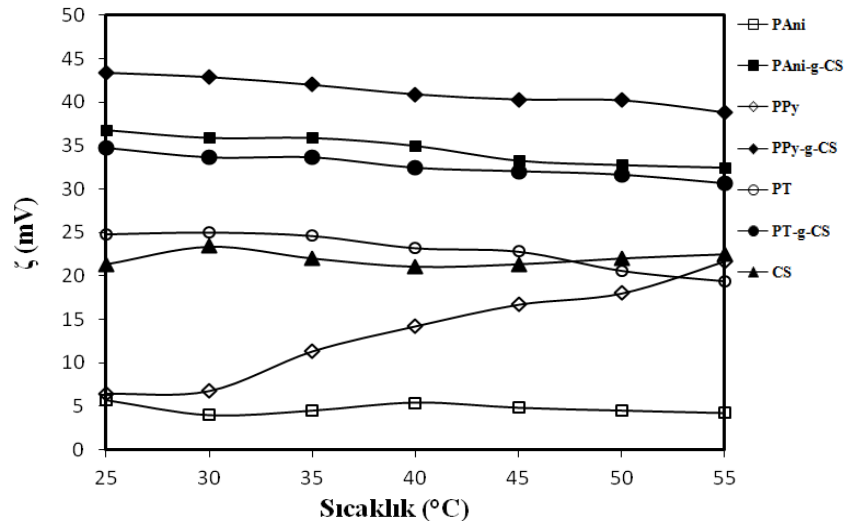


Şekil 4.31. İyonik olmayan Triton-X yüzey aktif maddesinin zeta potansiyeli üzerine etkisi (c = 0,1 g/L)

4.9.5. Zeta potansiyeli üzerine Sıcaklığın etkisi

25-55 °C sıcaklık aralığında polimer numunelerin zeta potansiyelindeki değişimler 5 °C/2dk artışla belirlenmiştir. Hücreye enjektör yardımıyla 1 mL polimer/10⁻³ M NaCl süspansiyonundan önceki bölümde belirtildiği gibi örnek alınmıştır (Bkz. Bölüm 3). Şekil 4.32’de görüldüğü gibi sıcaklığın özellikle kopolimerlerin zeta potansiyeli değerlerini pek etkilemediği söylenebilir. Sıcaklığın viskozite, dielektrik sabiti ve iyon adsorpsiyonu gibi farklı parametrelerin üzerine etkisi olduğundan zeta

potansiyeli değeriinde de değışime neden olmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda hem iyonik mobilite artmakta hem de vizkozite azalmaktadır. Bunun sonucunda ζ -potansiyeline yol açan difüz tabakası oluşamaz ve numunelerin ζ -potansiyeli artan sıcaklık ile değışir. 55 °C sonunda numunelerin pozitif zeta potansiyeline sahip oldukları ve IEP oluşturmadıkları görölmüştür. Kopolimerler düşük ve yüksek sıcaklıklarda koloidal bakımdan daha kararlı süspansiyonlar oluşturmışlardır ($\zeta \geq +30$ mV).



Şekil 4.32. Polimerlerin zeta potansiyelinin sıcaklık ile değışimi (c = 0,1 g/L)

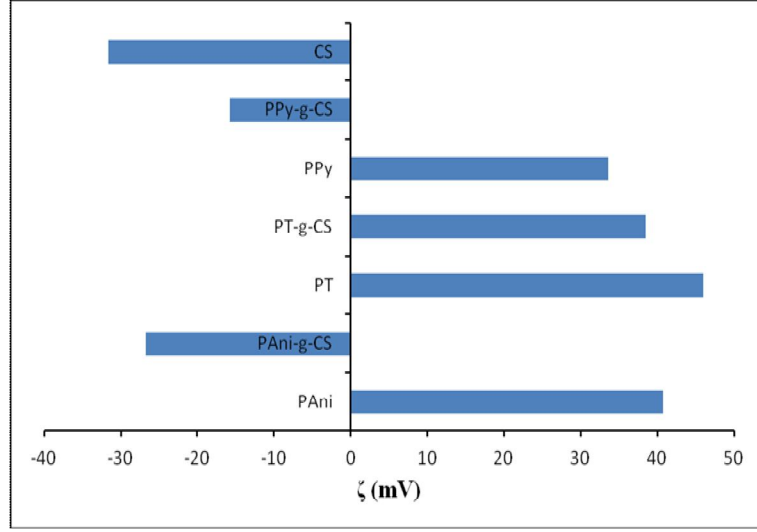
Politiyofen (PT)/Boraks iletken kompozitinin koloidal özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılan bir çalışmada; zeta potansiyeli üzerine zaman, pH, çeşitli yüzey aktifler, elektrolitler ve sıcaklığın etkileri 0,1 g/L polimer derişiminde incelenmiştir (Gumus et al., 2011b). Bu çalışmada, kompozitin Zeta potansiyeli üzerine sıcaklığın çok düşük bir etkiye sahip olduğu, kompozitin koloidal kararlılığı ($\zeta = -66,5$ mV) PT homopolimere göre daha yüksek bulunduğu, katyonik ve anyonik yüzey aktif maddeler zeta potansiyelde önemli değışmeler gösterirken iyonik olmayan yüzey aktif maddenin etki göstermediği, PT/Boraks iletken kompozitinin koloidal olarak kararlı bir akıllı malzeme olduğu ve bu kararlılığın elektoreolojik özelliklerinin incelenebilmesi için yeterli bulunduğu, zeta potansiyeli, Na^+ ve Ba^{+2} içeren tuzların ilavesi ile $\text{pH} < 4$ pozitif değere, $\text{pH} > 4$ negatif değere kaydığı rapor edilmiştir. Ayrıca,

Ba⁺² iyonları içeren tuz elektriksel çift tabakayı Na⁺ iyonlarına göre daha çok bastırıldığından dolayı daha pozitif zeta potansiyeli gösterdiği de rapor edilmiştir.

4.7.6. Susuz (apolar) ortamda zeta potansiyeli

Bu çalışmada sentezlenen polimerlerin elektrokinetik özellikleri ile birlikte ER özellikleri de incelenmiştir. ER akışkanlarda dispersiyon ortamı olarak yalıtkan SO kullanılmıştır. Bu nedenle taneciklerin SO içindeki ζ -potansiyeli değerlerinin bilinmesi de önem taşımaktadır. Ancak bu tür apolar ortamlarda iyon adsorpsiyonu söz konusu olamayacağından ζ -potansiyelini belirleyen elektroforetik mobilite doğrudan tanecik boyutları ve dipol moment ile ilgili olacaktır. Bu tür durumlarda dipcell tipi hücrenin kullanıldığı Huckel yaklaşımı geçerlidir (Bkz. Eşitlik 2.3) ve bu yaklaşımda EÇT kalınlığı $[f(\kappa a)]$ 1 kabul edilir (Gholabzouri vd., 2006). Şekil 4.33'de SO içinde hazırlanan polimer süspansiyonlarının ζ -potansiyeli sonuçları verilmiştir. CS molekülünün ζ -potansiyeli -33 mV olarak bulunmuştur. İletken homopolimer yapılarında ζ -potansiyeli değerleri pozitif yönde PAni için +41 mV, PPy için +35 mV ve PT için +46 mV olarak ölçülmüştür. Kopolimer yapılarında CS ile etkileşim neticesinde zeta potansiyeli değerlerinde negatif yönde bir değişim gerçekleşmiştir. PT-g-CS için pozitif değerde azalma (+38 mV) olmasına rağmen, PAni-g-CS (-28 mV) ve PPy-g-CS (-16 mV) için negatif zeta potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, CS ve iletken polimer arasında ekileşimlerin olduğunu ve CS üzerine homopolimerlerin aşılınması ile ζ -potansiyeli değerinin negatif bölgeye kaydığını göstermiştir. Ayrıca, apolar ortamda hazırlanan polimer/SO süspansiyonları polar ortamda olduğu gibi koloidal bakımdan kararludur.

Apolar ortamda ortaya çıkan zeta potansiyeli, polianilin, polipirrol ve politiyofen yapılarında yüksek polaritenin yani dipol momentin olmasından kaynaklanır. Meydana gelen dipol moment bu polimerlerin apolar ortamda kararlı kalmasını sağlar. Azot atomu içeren aromatik yapıda negatif yükler halka üzerinde bulunurken azot atomu pozitif yüklüdür ve güçlü rezonans etkisi oluşur. Kükürt içeren politiyofende ise negatif yükler kükürt atomu üzerindedir ve rezonans etkisi daha zayıf görülür.



Şekil 4.33. SO ($\eta=5\text{cSt}$) içerisindeki numunelerin zeta potansiyeli ($c = 0,1 \text{ g/L}$)

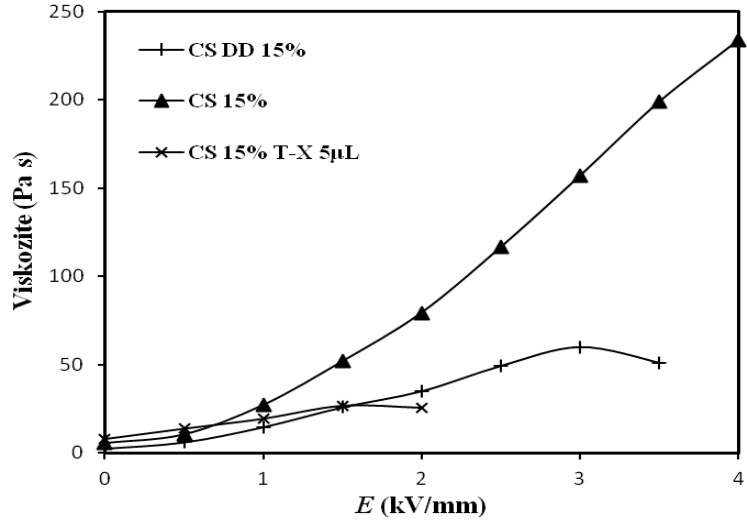
4.10. Elektoreolojik Özelliklerin İncelenmesi

Sentezlenen numunelerin SO içerisinde belirli hacim kesirlerinde süspansiyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonlar kullanılarak ER davranış üzerine çeşitli parametrelerin etkisi Thermo-Haake RS 600 elektoreometre kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla irdelenerek değerlendirilmiştir.

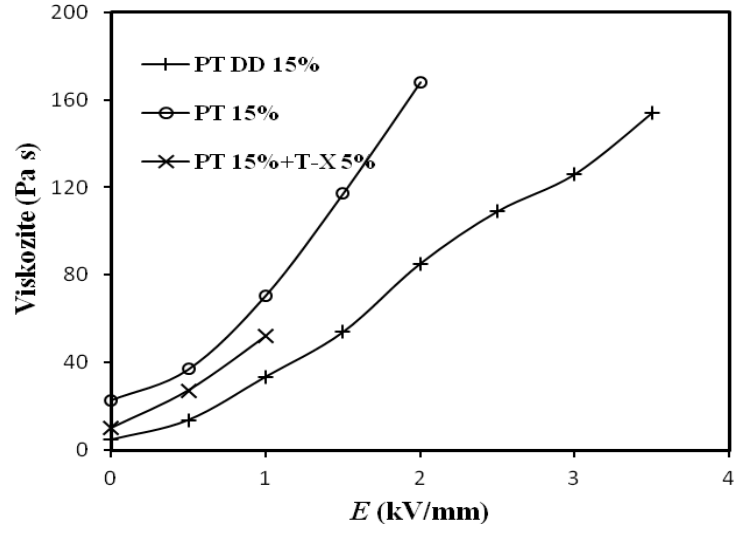
4.10.1. Yüzey aktif madde ilavesi ve dedop işleminin viskozite üzerine etkisi

Sentezlenen polimerlerden bazıları uygulanan E' 'ye karşılık viskozitede küçük miktarda artış (PPy ve PPy-g-CS), belirli bir E değerinden sonra viskozitede azalma (PPy) ve akım çekme (PAni ve PAni-g-CS) gibi sorunlar oluşturmuşlardır. Bu nedenle sentezlenen polimerlerin hepsine yüzey aktif madde ile muamele ve dedop işlemi uygulanarak ER davranışlarının iyileştirilmesi çalışmaları yapılmıştır.

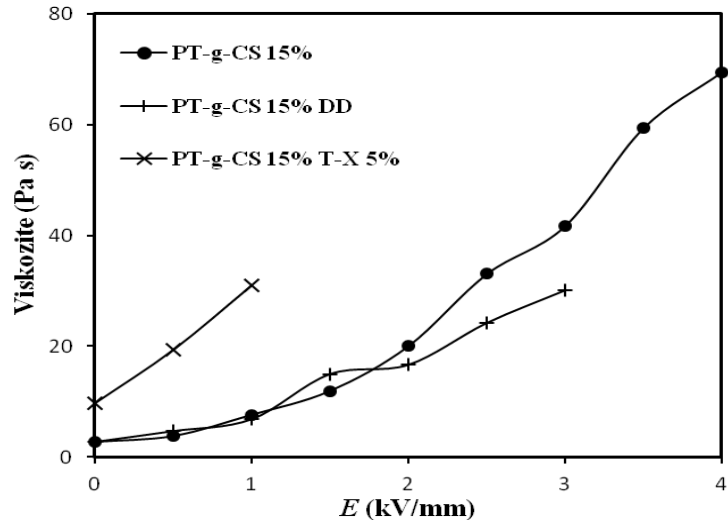
Aşağıdaki şekillerde, hacimce belirli yüzde hacim kesirlerinde hazırlanan bütün polimer/SO süspansiyonların başlangıçta, promotör kullanılarak ve dedop (DD) işlemi yapılmış hallerinin Elektrik alan kuvveti – Viskozite grafikleri sunulmuştur.



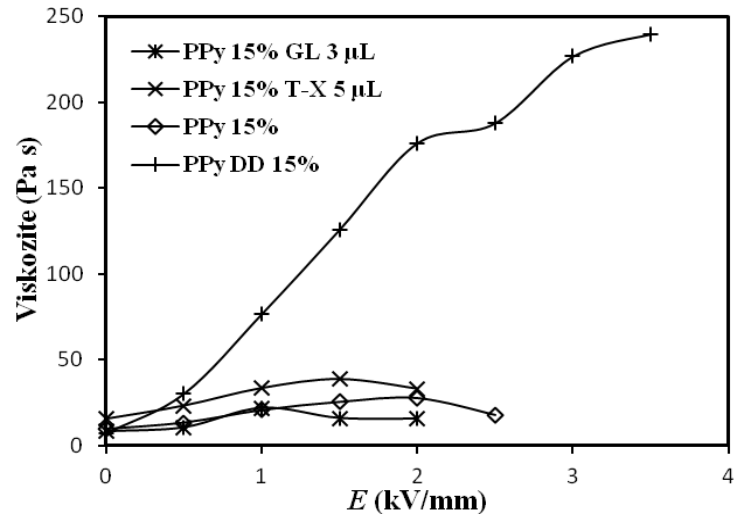
Şekil 4.34. CS polimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



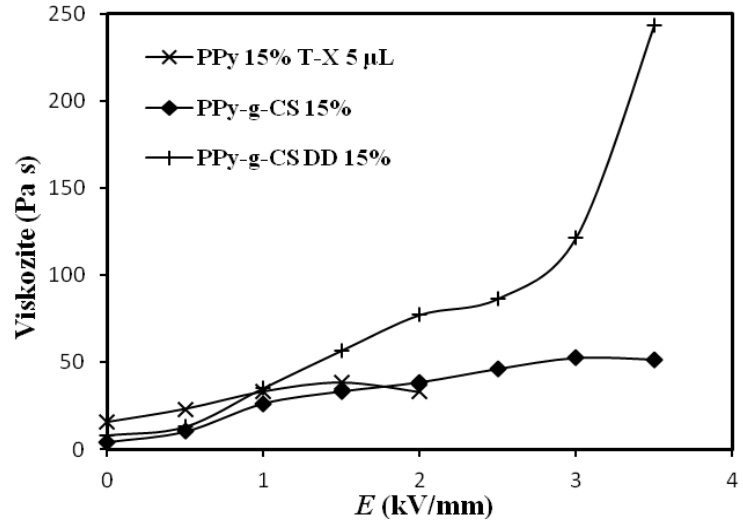
Şekil 4.35. PT homopolimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



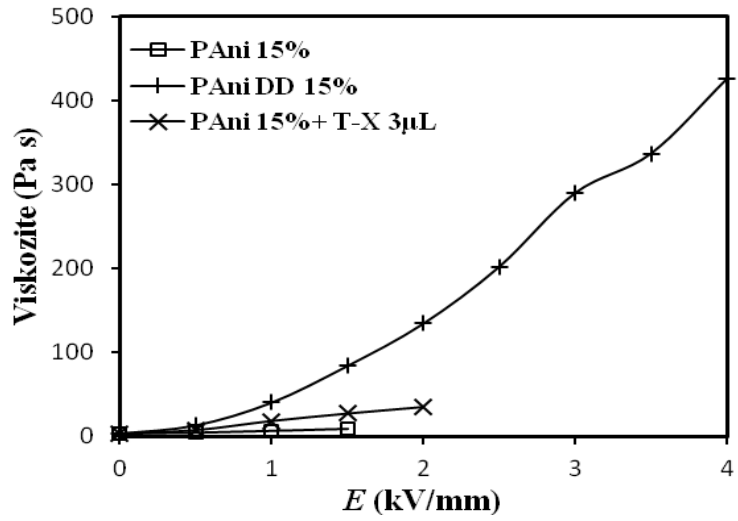
Şekil 4.36. PT-g-CS kopolimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



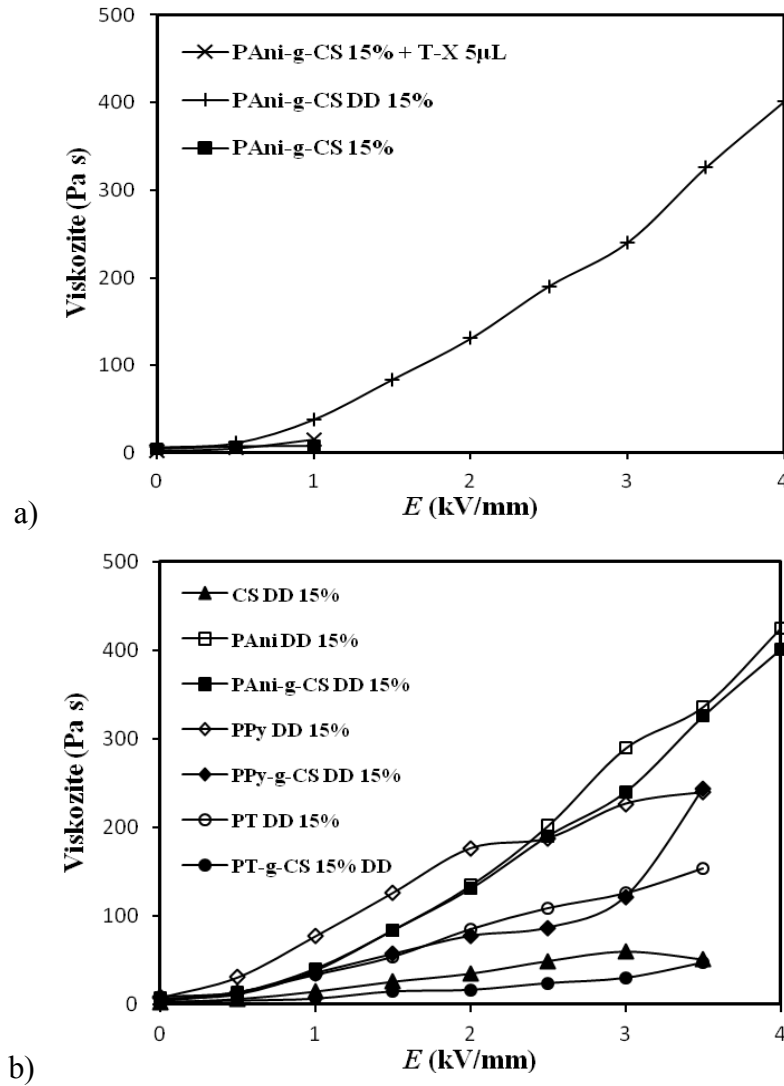
Şekil 4.37. PPy homopolimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği. $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.38. PPy-g-CS kopolimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.39. PANi homopolimerinin farklı işlemler sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.40. a) PANi-g-CS kopolimerinin farklı işlemler sonunda, b) bütün polimerlerin DD işlemi sonunda elde edilen Viskozite- E grafiği, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Sentezlenen polimerlerin ER özelliklerinin ölçülebilmesi için öncelikle hazırlanan her polimer/SO süspansiyonu içerisinde belirli miktar ppm mertebesinde olmak üzere promoter ilavesi yapılmıştır. Polimerlerden CS, PT ve PT-g-CS bu tür işlemler sonucunda viskozite değerlerinde kayda değer bir değişme göstermediğinden sentezlendikleri haliyle kullanılmışlardır. Diğer polimerlerde ise yüzey aktif madde ilavesi (Triton-X ve gliserin) ile viskozite değerlerinde artış görülmemesine rağmen NaOH çözeltisi ile dedop işlemi sonucunda viskozite değerlerinde kayda değer artışlar görülmüştür. Promoter kullanılarak ER aktivitenin artırıldığı çalışmalarda

kullanılan malzemeye yaş ER aktif malzeme adı verilmektedir (Yavuz et al., 2010). Bu çalışmadaki polimer/SO süspansiyonlarının ER verimi üzerine promoterlerin bir etkisi olmadığından dolayı bu polimerlerin kuru ER aktif malzeme sınıfından olduğu düşünülmektedir.

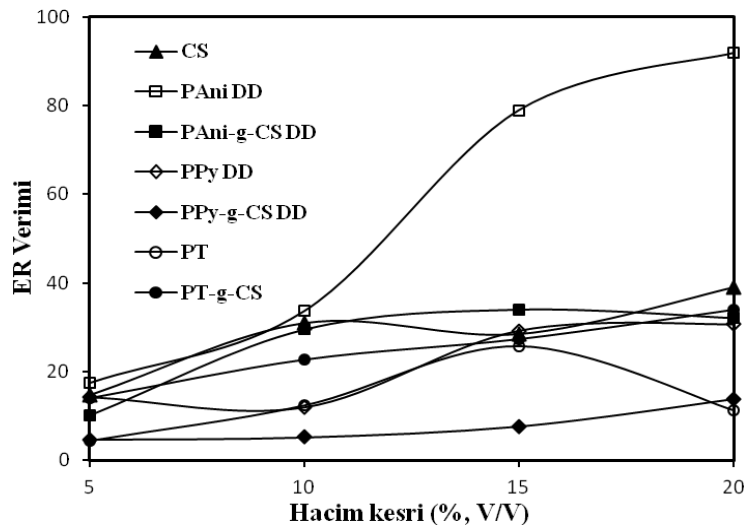
Sentezlenen polimerler 10 g/L olacak şekilde 1 M NaOH çözeltisi içerisinde 1 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak dedop edilmiştir (25 °C). Dedop işlemi sonunda polimer süzülerek 80 °C sıcaklıktaki sıcak su ile süzüntü renksiz olana kadar (pH = 7) yıkanmıştır. Vakum etüvünde 70 °C’de kurutulduktan sonra hacimce belirli yüzde oranlarda süspansiyonları hazırlanarak ER aktiviteleri ölçülmüştür. Aşağıdaki şekillerden de görüldüğü gibi (Bkz. Şekil 4.37-40.), DD işlemi yapılan polimerlerden hazırlanan süspansiyonların viskozite değerlerinde önemli artışlar (~5 kat) meydana gelmiştir. Ayrıca, akım çekme sorunuda ortadan kalkarak daha yüksek *E* değerlerinde viskozite ölçümleri yapılmıştır. Polimer molekülleri aşırı yükseltgenmiş iken dopant iyonlarının etkisi ile iletkenliği yüksek değerdedir. Özellikle monomerlerin aromatik yapıda olması iletkenliği hassas kılmaktadır. Dedop sayesinde molekül üzerindeki iyonların etkisi engellendiği için iletkenlik değerlerinde azalmalar gözlemlendi ve iletkenlik yarı iletken aralığa getirildi. Cho ve Choi (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, polianilin/polipirol kopolimeri sentezlenmiş ve ER özellikleri incelenmiştir. HCl ortamında sentezlenen kopolimerin iletkenlik değeri ER çalışmaları için oldukça yüksek bulunmuştur. NaOH kullanılarak dedoping edilen kopolimerin iletkenliği 10^{-9} S/cm olarak ölçülerek ER özelliklerin belirlendiği rapor edilmiştir.

4.10.2. ER veriminin hesaplanması

Bir süspansiyonun ER verimi büyük ölçüde süspansiyon içindeki taneciklerin elektrik alan varlığındaki akış özelliklerinden ve polarlılığından etkilenir. Viskozite değerinde dolayısıyla ER verimindeki artış, süspansiyonun hacim kesri ile doğru orantılıdır. Ancak bu artış belli bir hacim kesri değerinden sonra ER veriminde azalmaya neden olur (Lengalova et al., 2003b).

$$ER_{verimi} = \frac{\eta_{E \neq 0} - \eta_{E=0}}{\eta_{E=0}} \quad (4.1)$$

ER davranış üzerine çeşitli parametrelerin etkisine geçmeden önce uygun hacim kesri ve E değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. ER verimini hesaplamak amacıyla dört farklı hacim kesrinde ($\phi = \%5, 10, 15, 20$) hazırlanan polimer/SO süspansiyonlarının sabit E (0 ve 3 kV/mm) değerlerine karşılık viskozite değerleri belirlenmiştir. Eşitlik 4.1. ile hesaplanan ER verimleri Şekil 4.41’de sunulmuştur.



Şekil 4.41. ER verimi üzerine tanecik hacim kesrinin etkisi. $E = 0$ ve 3 kV/mm, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Şekil 4.41. incelendiğinde, bazı süspansiyonların ER verimi artan hacim kesri ile orantılı olarak 15% hacim kesri değerine kadar artış göstermiştir. 15% kritik hacim kesrinden itibaren PT/SO ve PAni-g-CS/SO süspansiyonlarında ER veriminin azaldığı ve PAni/SO ve PPy/SO süspansiyonlarında ise sabit kaldığı görülmektedir. Çalışılan tüm süspansiyonların maksimum ER verimleri incelendiğinde $\phi = 15\%$ hacim kesrinde aşağıdaki değişim gözlenmiştir: PAni/SO(79) > PAni-g-CS/SO(34) > PPy/SO(29) > CS/SO(28) > PT-g-CS/SO(27) > PT/SO(26) > PPy-g-CS/SO(8). Bu sonuçlardan, PPy-g-CS haricindeki kopolimer yapılarında iletken homopolimerlerine göre ER veriminin arttığı tespit edilmiştir. Hacim kesri arttıkça ER veriminin artması süspansiyonda dağılmış durumdaki taneciklerin E etkisi ile daha güçlü polarize olabilmeleri ve E indüklenmiş polarizasyon göstermelerinden kaynaklanmaktadır.

Özellikle azot atomu içeren yapılarda güçlü rezonans etkisi nedeniyle dipol momentin oluşması ER aktiviteyi arttırdığını söyleyebiliriz.

Yüksek iletkenliğe sahip polimerlerle oluşturulan süspansiyonlarda belli bir hacim kesri ve elektrik alan kuvveti değerine ulaşıldığında plakalar arasında kısa devre oluşmakta ve sağlıklı ölçüm alınamamaktadır (Makela, 1999). Ayrıca, yüksek hacim kesirlerinde tanecikler birbirlerine oldukça yakın olduğundan oluşan koagülasyon süspansiyonu kararsız hale getirmektedir. Şekil 4.41’de bazı süspansiyonların ER verimi E ile önce artış sonra bir azalma davranışı sergilemesi, tanecikler arasında oluşan elektriksel çift tabaka nedeniyledir (Shuizhu and Jiarui, 1996). Bu durumda tanecikler arası etkileşimlerin azalması $\eta_{E=0}$ ’nın azalmasıyla sonuçlanmıştır. Benzer davranışların PAn/SO süspansiyonlarında gözlemlendiği rapor edilmiştir (Gow and Zukoski, 1990). Bir diğer çalışmada, çeşitli seviyelerde doping edilmiş polimerin elektoreolojik özellikleri incelenmiştir. Düşük doping seviyelerinde, elektrik alan kuvveti ile artan ER etki gözlenirken, yüksek doping seviyelerinde iletkenliğin artışına paralel olarak ER etki gözlenememiştir. Bu durum, yüksek iletkenliğe sahip malzemelerde uygulanan elektrik alan kuvveti ile akım yoğunluğunun artmasına bağlanmıştır. Bu açıklamadan yola çıkarak bazı eğrilerin %15 hacim kesrinden sonra azalma göstermesi, akım yoğunluğundaki artışa bağlanmaktadır. Ayrıca, Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi teorik kayma gerilimi değeri ile deneysel sonuçların birbirine en yakın olduğu hacim kesri 15% olarak bulunmuştur.

Bu nedenle, elektoreometre kullanılarak yapılan diğer ölçümlerde tüm numuneler için ER veriminin en yüksek artışı gösterdiği ve teorik hesaba en uygun olduğu $\phi=15\%$ hacim kesrinde çalışılmıştır.

4.10.3. Elektrik alan kuvveti ve tanecik hacim kesrinin viskozite üzerine etkisi

Viskozitenin hacim kesri ile yükselme eğilimi parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Elektrik alan ile polarizasyon kuvvetleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.2’de verilmektedir (Yin and Zhao, 2003).

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

Bu eşitlikte:

F = Polarizasyon kuvveti,

ε_2 = Taneciklerin dielektrik sabiti,

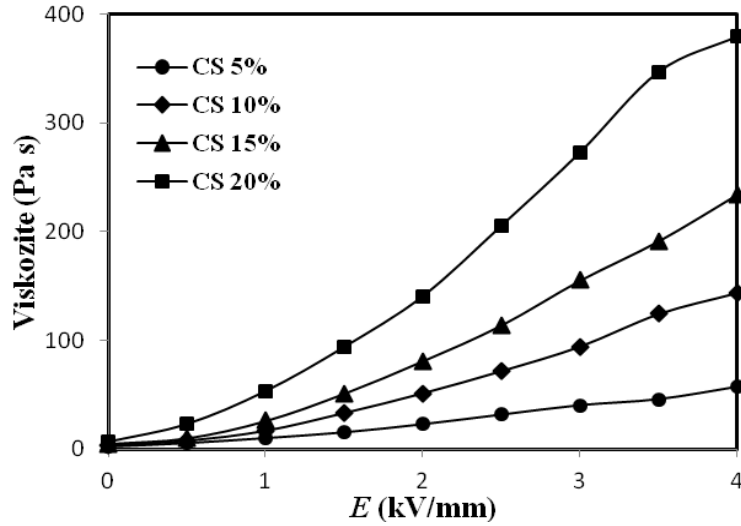
r = Tanecik yarıçapı,

E = Elektrik alan kuvveti,

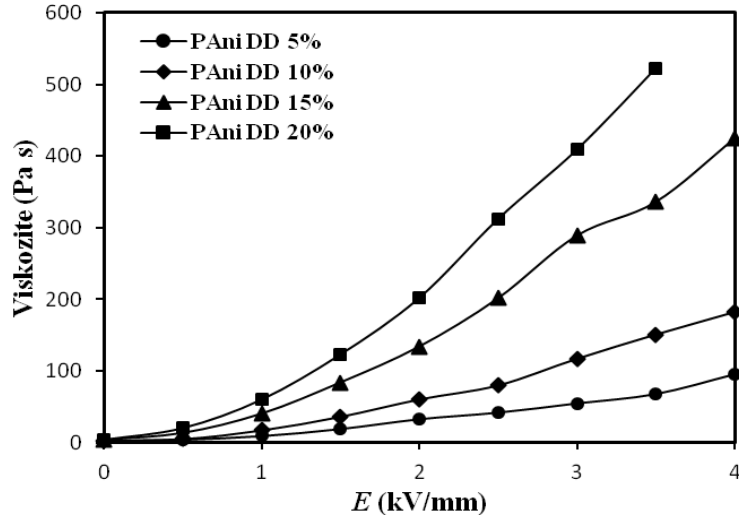
ρ = Tanecikler arası mesafe olarak tanımlanır.

Eşitlik 4.2'ye göre parçacıklar arası mesafenin azalması ile parçacıklar arası polarizasyon kuvvetleri artmakta buna bağlı olarak da viskozitede artış görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, elektrik alan kuvveti altında tanecikler arası etkileşimin artması sonucu, tanecik hacim kesri ile lineer (Klingenberg and Zukoski, 1990) veya parabolik (Cho et al., 1999) olarak sürekli artan bir kayma gerilimi ya da viskozite eğrisi elde edildiği rapor edilmiştir.

Hazırlanan kopolimer süspansiyonların viskoziteleri üzerine hacim kesri ve elektrik alan kuvvetinin etkisi sırasıyla Şekil 4.42-48'de verilmiştir.



Şekil 4.42. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: CS, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$,
T = 25 °C

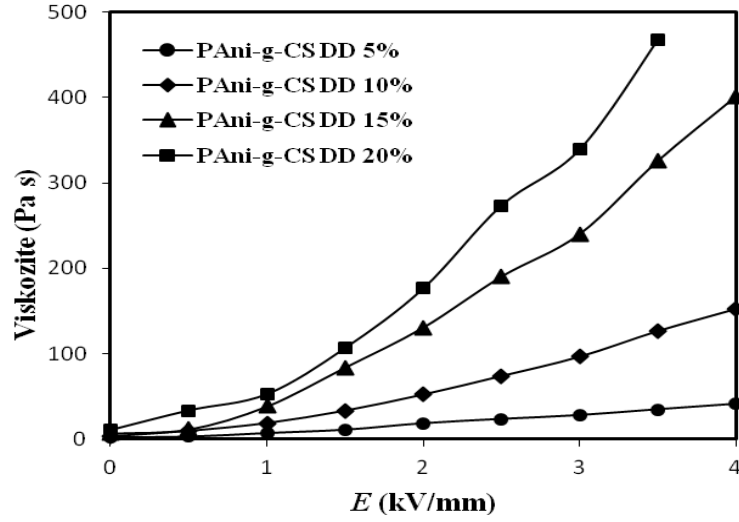


Şekil 4.43. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PANi, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

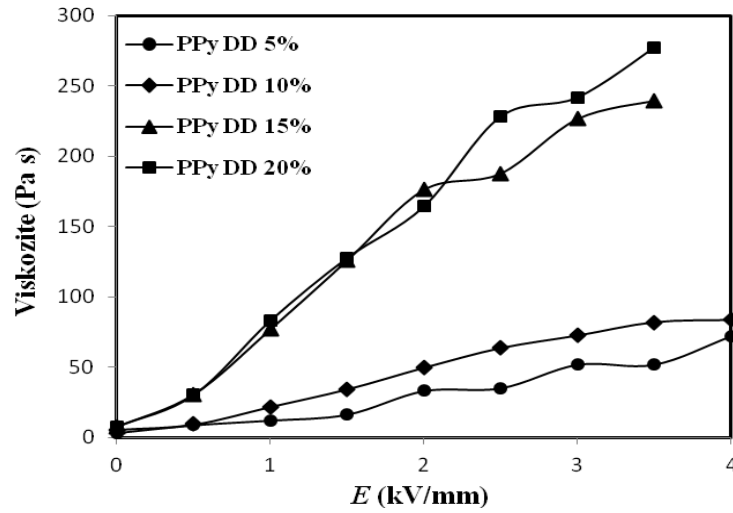
Elde edilen sonuçlardan, tüm polimer/SO süspansiyonlarında hem hacim kesri artışı hem de uygulanan dış elektrik alan kuvveti artışı ile elektrik alan viskozitede (η_E) doğrusal ve parabolik artışlar gözlenmiştir. Bu gözlenen sapmalar tanecik şekline, yağın doğrusal olmayan iletkenliğe, hacim kesrine bağlıdır. Elektrik alan viskozite büyük ölçüde süspansiyon içerisindeki taneciklerin akış özelliklerinden ve kutuplanabilirliklerinden etkilenir. Malzemeye E uygulandığında tanecikler arası polarizasyon kuvvetlerinin (F) 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 açmaktadır. Belirli bir E değerinden sonra polarizasyon modeline uygunluğu gösterir. Düşük derişim ve E değerlerinde yeterli polarizasyon oluşmadığından polarizasyon modelinden sapmalar gözlenir. Choi ve arkadaşları tarafından PANi/SO süspansiyon sisteminin η_E değerinin, artan E ile lineer olarak arttığı ve $c = 5\%$, $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ $E = 2 \text{ kV/mm}$ koşullarında, $\eta_E = 4 \text{ Pa s}$ iken $E = 4 \text{ kV/mm}$ 'de $\eta_E = 8 \text{ Pa s}$ olarak rapor edilmiştir (Choi et al., 1999).

Tüm numuneler için ulaşılabilen maksimum viskoziteler ($\eta_{E_{\max}}$, Pa s) dikkate alındığında aşağıdaki şekilde bir değişimin olduğu belirlendi: PANi%20($E = 3,5 \text{ kV/mm}$)522 > PANi%15($E = 4,0 \text{ kV/mm}$)425 > PANi%10($E = 4,0 \text{ kV/mm}$)182 > PANi%5($E = 4,0 \text{ kV/mm}$)96. Bu sıralama dikkate alındığında tanecik hacim kesrinin ve elektrik alan kuvvetinin artması ile polarizasyon artmakta ve viskozitede artış meydana

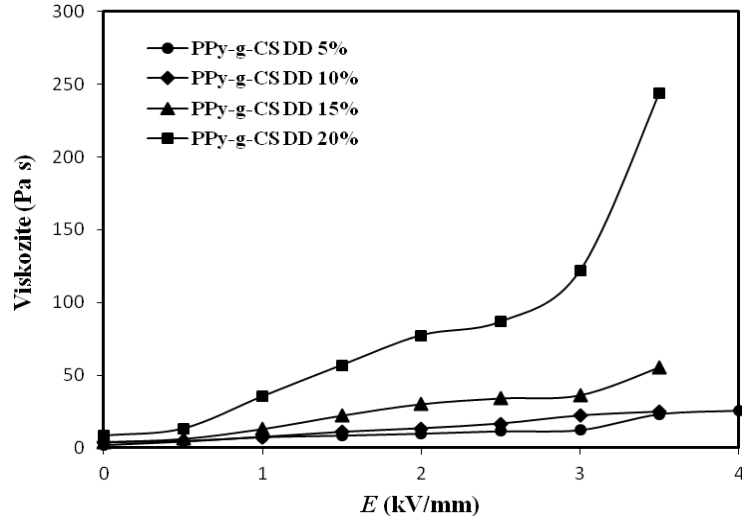
gelmektedir. Sabit hacim kesrinde ölçülen viskozite değerlerinin farklı çıkması, moleküler yapının etkisini gösterir. Aromatik benzen halkasının sağladığı polarizasyonun etkisiyle en yüksek viskozite değeri PANi içeren kopolimerde gözlenmiştir. Benzer çalışmalar literatürde PT/POM/SO süspansiyonu için rapor edilmiştir (Eyrik et al., 2008).



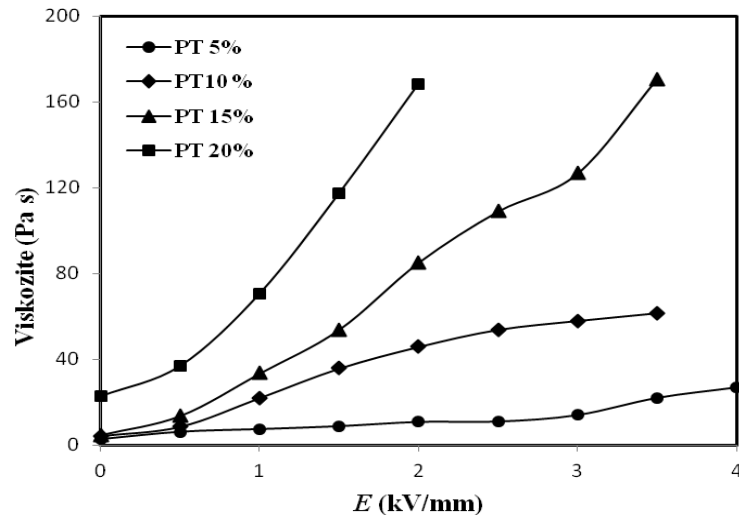
Şekil 4.44. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PANi-g-CS, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



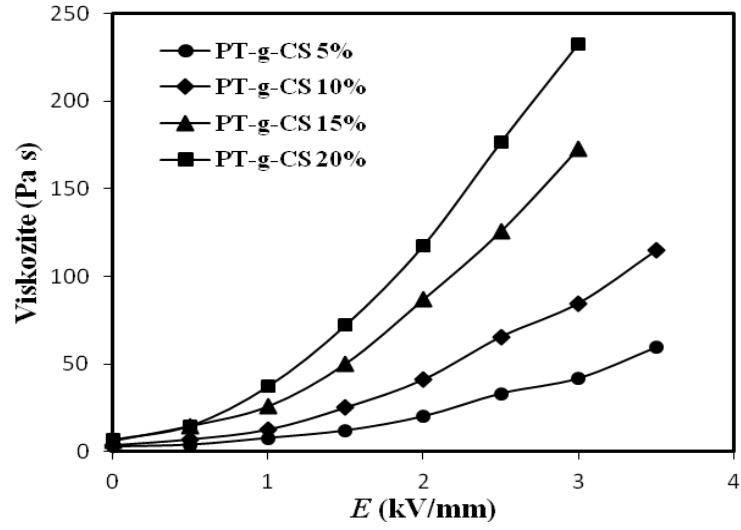
Şekil 4.45. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PPy, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.46. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PPy-g-CS, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.47. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PT, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.48. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: PT-g-CS, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

4.10.4. Elektrik alan kuvveti ve tanecik hacim kesrinin kayma gerilimi üzerine etkisi

Elektroreolojik akışkanlarda kayma gerilimi (τ), malzemenin akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Süspansiyonun hacim kesri ise kayma gerilimi üzerine etki eden en önemli etkenlerden biridir.

Bir ER akışkanda elektrik alan altında taneciklerin polarlanmaları sonucunda zincir yapısı oluşur. Bununla beraber ER akışkanda, viskoz (hareketli) fazdaki taneciklerin hidrodinamik kuvvetleri, süspansiyonda termal hareketliliği sağlayan Brown hareketleri, kısa süreli oluşan elektrostatik itme kuvvetleri ya da sterik etkileşim, suyun ya da yüzey aktif maddenin adezyon kuvvetleri, van der Waals çekme ve elektrostatik itme kuvvetleri gibi diğer kuvvetler de oluşmaya başlar. ER süspansiyonların yapısı ve ER aktivitelerinin derecesi, bütün bu kuvvetlerin birbiriyle yarışmasına bağlıdır (Winslow, 1953).

Hazırlanan polimer/SO süspansiyonları için hacim kesri ve E 'nin τ_E üzerine etkisini incelemek amacı ile bir seri hacim kesrinde ($c = 5\text{--}20\%$, V/V) ve $E = 0,5 \text{ kV/mm}$

artışla, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sabit koşullarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.49-55’de gösterilmiştir.

Tüm numuneler için maksimum elektrik alan kayma gerilimleri ($\tau_{E\max}$, Pa) dikkate alındığında aşağıdaki şekilde bir değişimin olduğu gözlenmiştir: $\text{PAni/SO}_{(E=3,5 \text{ kV/mm, } \phi = \%20)}505 > \text{PAni-g-CS/SO}_{(E=3,5 \text{ kV/mm, } \phi = \%20)}438 > \text{CS/SO}_{(E=4,0 \text{ kV/mm, } \phi = \%20)}375 > \text{PPy/SO}_{(E=3,5 \text{ kV/mm, } \phi = \%15)}302 > \text{PT-g-CS/SO}_{(E=3,0 \text{ kV/mm, } \phi = \%20)}230 > \text{PT/SO}_{(E=3,5 \text{ kV/mm, } \phi = \%15)}172 > \text{PPy-g-CS/SO}_{(E=3,5 \text{ kV/mm, } \phi = \%20)}161$. Bu sıralama dikkate alındığında yalnızca politiyofen aşı kitosan kopolimerinin kayma gerilimi değeri kendi iletken homopolimeri olan politiyofenden daha yüksek bulunmuştur. Kopolimerler kendi arasında değerlendirildiğinde PAni-g-CS kopolimeri en yüksek kayma gerilimi değerine sahiptir. Molekül yapısının farklı olması polimerlerin ER aktivitesinin farklı olmasında etkisi olmuştur. Yapıda bulunan hetero atomların aromatik halka dışında olması (PAni yapısında) polarizasyonu daha güçlü etkilediğini göstermektedir. Halka içerisine girmesiyle (PPy ve PT yapıları) ER aktivitede azalma meydana gelmiştir. Buna bağlı olarak da polarizasyonu daha az sağladığını söyleyebiliriz. Bununla birlikte, bütün numunelerde artan süspansiyon hacim kesri ile τ_E değerlerinde artış meydana gelmiştir. Ölçülen τ_E değerleri dikkate alındığında kayma gerilimindeki artış, η_E değerinin hacim kesri ile artışı ile uyum içerisinde. Selüloz fosfat esterleri ile yapılmış olan bir çalışmada kayma gerilimi farkının ($\Delta\tau$) hacim kesri ile doğrusal bir artış gösterdiği (Choi and Ahn, 2000), kitosan fosfat ile yapılmış çalışmada ise $\Delta\tau$ değerinin artan ϕ değerleri ile önce bir artış ardından yavaş bir azalma gösterdiği rapor edilmiştir (Choi et al., 2000).

ER etki, 1947 yılında Winslow tarafından keşfedildiğinden günümüze kadar olan zamanda çeşitli ER akışkanların davranışları pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda varılan ortak nokta, uygulanan elektrik alan kuvveti ile tanecikler arasında oluşan zincir yapısı, elektrik yüklenmiş taneciklerin polarlanabilirliklerindeki artışa atfedilmektedir. Elektrik alan uygulanmasıyla ortaya çıkan dipol etkileşimler, elektrik alanın artırılmasıyla daha da kuvvet kazanmaktadır. *E*-Kayma gerilimi grafiklerinden de görüldüğü gibi kayma hızı, düşük hacim kesirlerinde doğrusal değişmekte, yüksek hacim kesirlerinde ise bu değişim

parabolik olmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalardan kayma gerilimi değerinin, elektrik alan kuvvetinin karesi (E^2) ile doğrusal olarak arttığı sonucuna varılmıştır (Choi, 1999). Kayma gerilimi eşitliği yoluyla ER davranışı açıklamak için birçok model önerilmiştir. En genel ve kabul görüleni arayüz polarizasyonu ve nokta-dipol etkileşimine dayanan polarizasyon modelidir. Bu durum aşağıdaki eşitlik ile gösterilebilir:

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

Eşitlikte görülen,

τ_E : kayma gerilimi

ϕ : Tanecik hacim kesri

K_f : Akışkanın dielektrik geçirgenliği

β : Bağlı polarlanabilirlik ($\sigma_p - \sigma_f / \sigma_p + 2\sigma_f$)

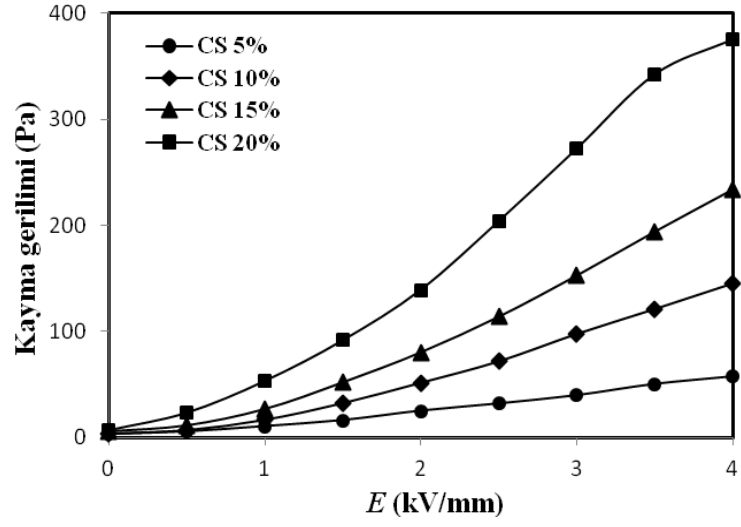
σ : iletkenlik

olarak ifade edilmektedir.

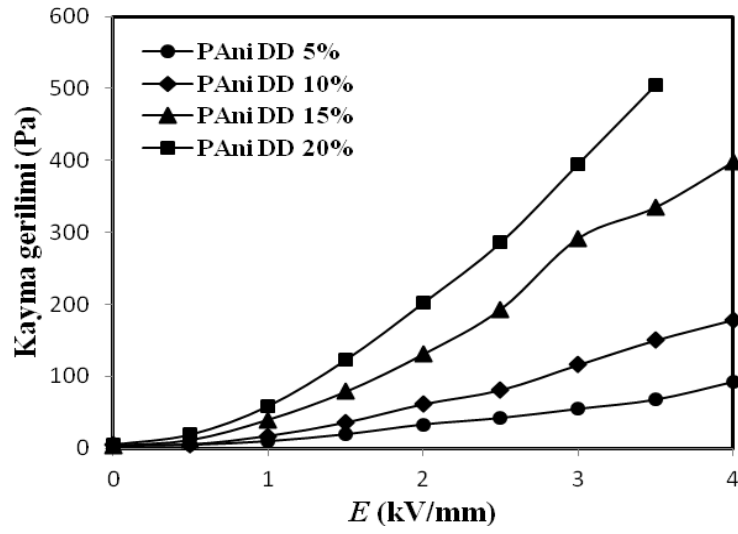
Bu eşitlik teorik olarak PAni-g-CS için kullanıldığında elde edilen kayma gerilimi değerlerinin deneysel olarak hesaplanan kayma gerilimi değerleri ile uyum içerisinde olduğu Çizelge 4.5’de görülmektedir. Teorik sonucun deneysel değerlerden farklı çıkması polarizasyon modelinden sapmaların olduğu göstermektedir. Yeterli düzeyde polarizasyonun oluşmaması taneciklerin iletkenliğinden ve şeklinden kaynaklanmaktadır. Homojen tanecik boyutu dağılımının olmaması deneysel değerlerin düşük çıkmasında rol oynamıştır.

Çizelge 4.5. PAni-g-CS kopolimeri için farklı E ve ϕ değerlerinde polarizasyon modeli eşitliğine göre teorik ve deneysel kayma gerilimi değerleri

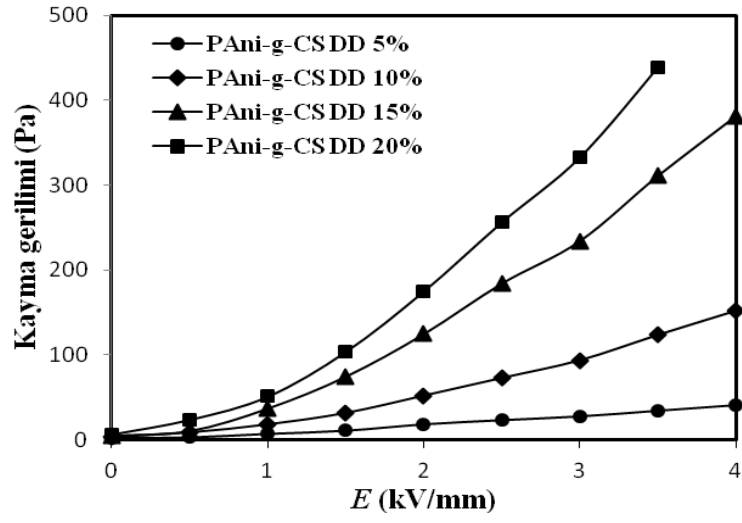
PAni-g-CS	%5 V/V	%10 V/V	%15 V/V	%20 V/V
Deneysel, (Teorik), τ (Pa), 2kV/mm	18,7 (44)	52 (88)	124 (132)	174 (176)
PAni-g-CS	0,5 kV/mm	1,0 kV/mm	2,0 kV/mm	3,0 kV/mm
Deneysel, (Teorik), τ (Pa), ϕ =%15	8 (10)	43 (51)	124 (132)	234 (297)



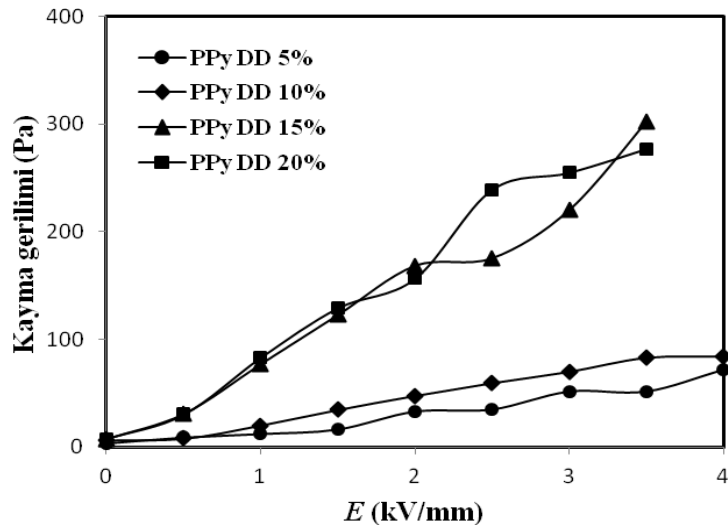
Şekil 4.49. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: CS, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



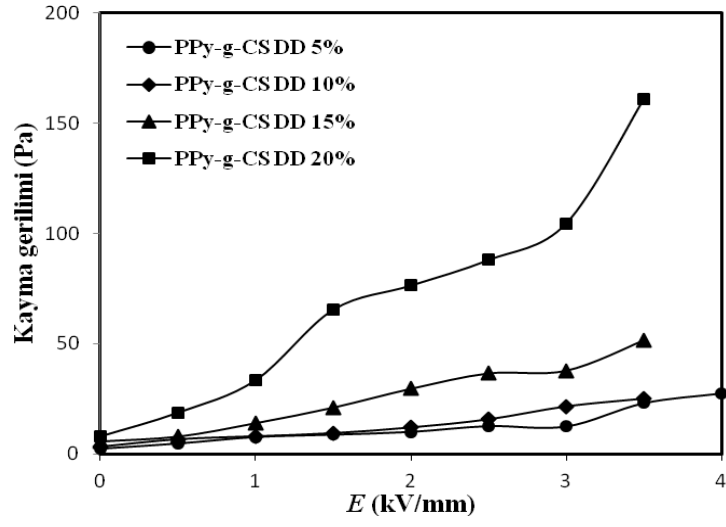
Şekil 4.50. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PAni, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



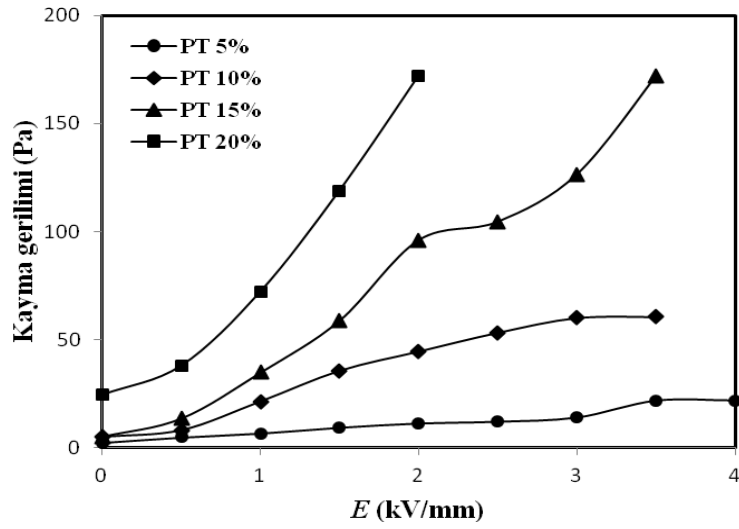
Şekil 4.51. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PANi-g-CS, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



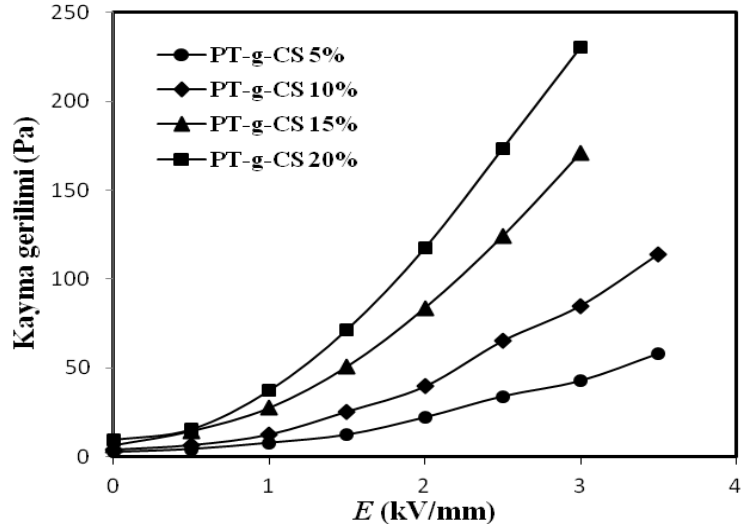
Şekil 4.52. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PPy, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.53. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PPy-g-CS, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.54. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PT, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

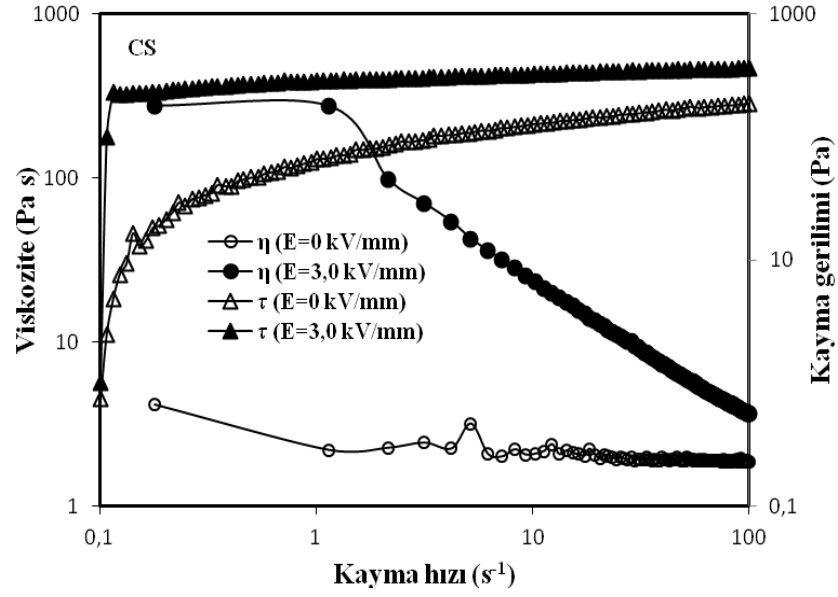


Şekil 4.55. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: PT-g-CS, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

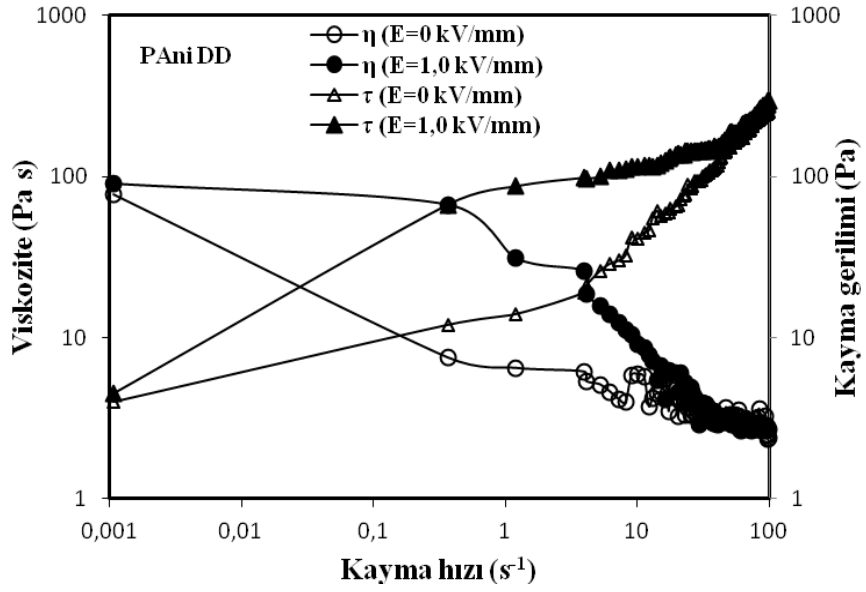
Sonuç olarak elektrik alan ve hacim kesri arttıkça kayma gerilimi değerinin arttığı tüm numuneler için belirlenmiştir. Bu artış, taneciklerin oluşturduğu zincir yapısının bir sonucu olarak gözlenmiştir. Bu davranışa göre, homopolimer/SO ve kopolimer/SO sistemlerinin uygulanan dış elektrik alan kuvvetini algıladığından dolayı akıllı malzeme olarak sınıflandırılabilceğini söyleyebiliriz.

4.10.5. Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi

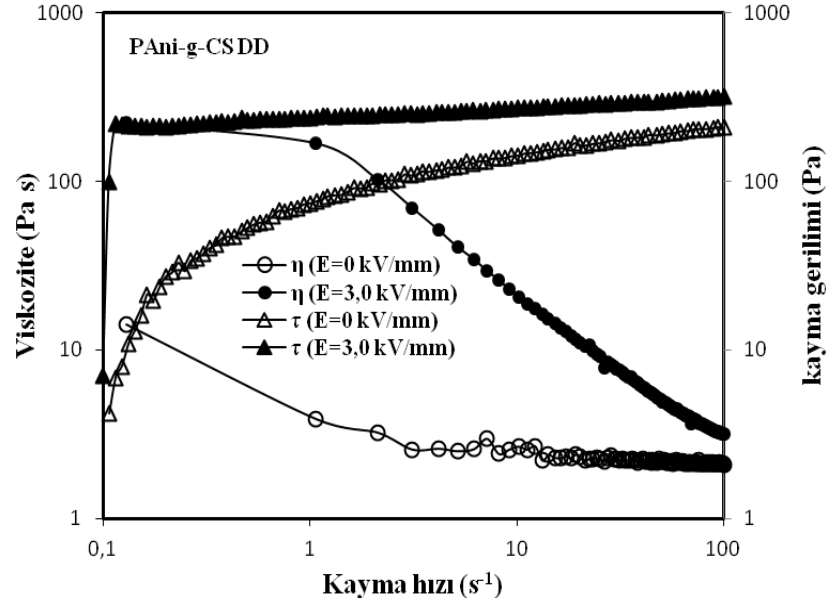
Hazırlanan yedi farklı polimer/SO süspansiyon sistemleri için elektrik alan varlığında ve yokluğunda viskozitenin ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi Şekil 4.56-62’de verilmektedir. Elde edilen bulgular aşağıda tartışılmıştır.



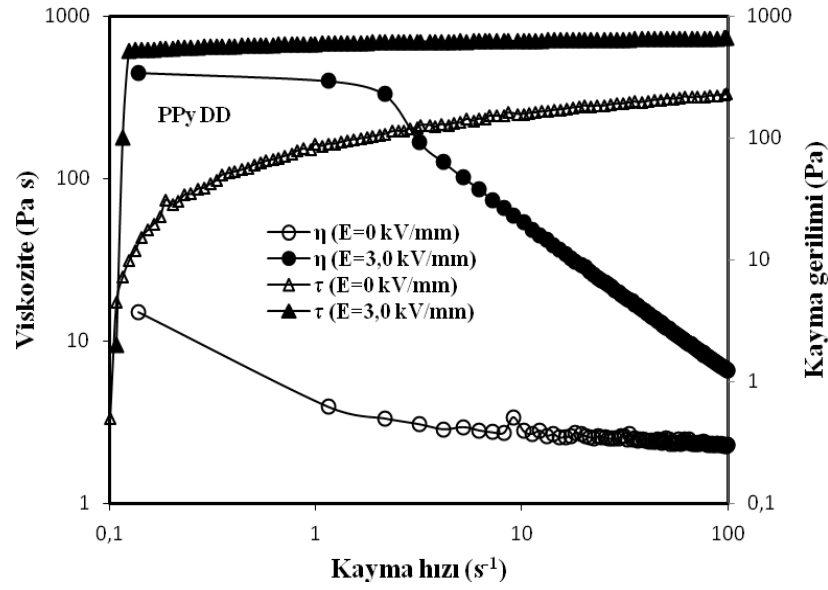
Şekil 4.56. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: CS/SO, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



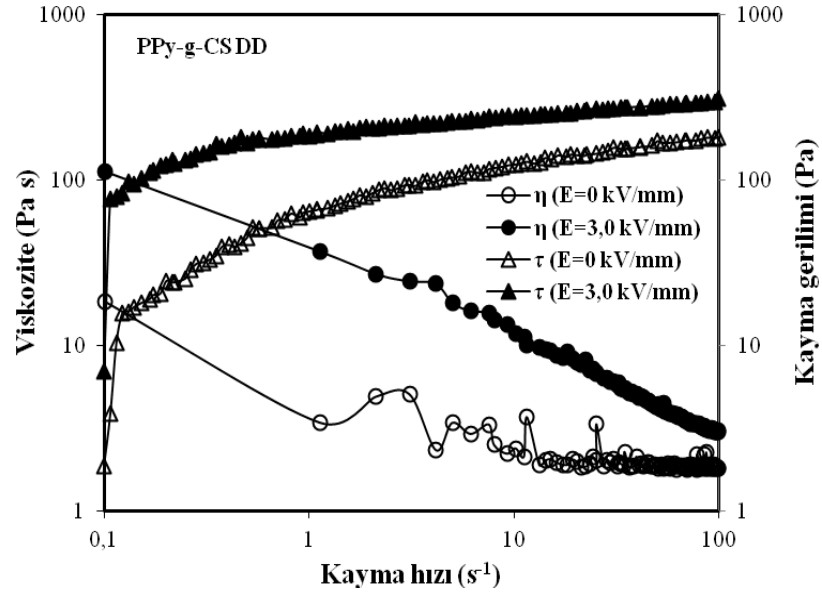
Şekil 4.57. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PAni/SO, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



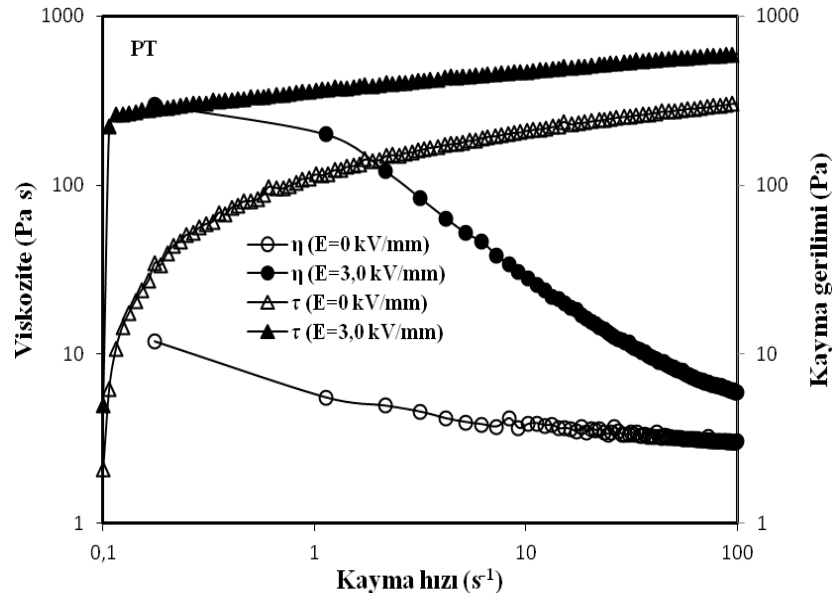
Şekil 4.58. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PAni-g-CS/SO, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



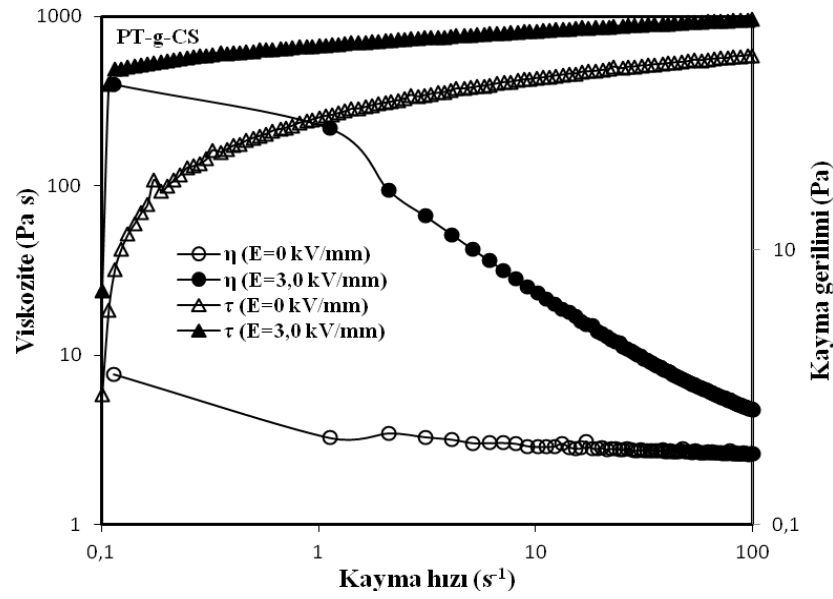
Şekil 4.59. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PPy/SO, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



Şekil 4.60. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PPy-g-CS/SO, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25^\circ C$



Şekil 4.61. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PT/SO, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25^\circ C$



Şekil 4.62. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. Numune: PT-g-CS/SO, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C

Elde edilen grafikler incelendiğinde kayma hızının artmasıyla bütün süspansiyonların viskozitelerinde üstel olarak bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma $E = 3$ kV/mm koşulunda daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. Bu verilere dayanarak süspansiyonların kayma incelenmesi türünden non-Newtonian viskoelastik bir davranış gösterdiği sonucuna varılabilir. Çalışılan süspansiyon sistemleri için kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki ilişki incelendiğinde, artan kayma hızı ile birlikte kayma gerilimi grafiğinde, bazı sapmalar olmakla birlikte Newtonian olmayan tipik Bingham plastik davranışı gözlenmiştir. Bunun anlamı, belirli bir minimum akma gerilimi (τ_y) değerinden sonra akışın olabileceğidir. E uygulanması ile tanecikler arasında etkileşimler artığından dolayı kayma geriliminde artış meydana gelmiştir. Kitosan amin grubundan dolayı ve iletken polimerler konjuge π bağlarından dolayı polarizasyonu yüksek moleküllerdir. Bu nedenle, E yokluğunda da artan kayma hızı ile bir kayma gerilimi artışı göstermişlerdir. Ko et al. (2007), yaptıkları çalışmada kitosan ve türevlerinin kayma gerilimlerinin hem kayma hızı hem de E ile arttığını belirlemişlerdir. Bu artışın ise amin ve benzen grupları arasında meydana gelen katyon- π etkileşimlerinin E varlığında kuvvetlendiğine bağlamışlardır.

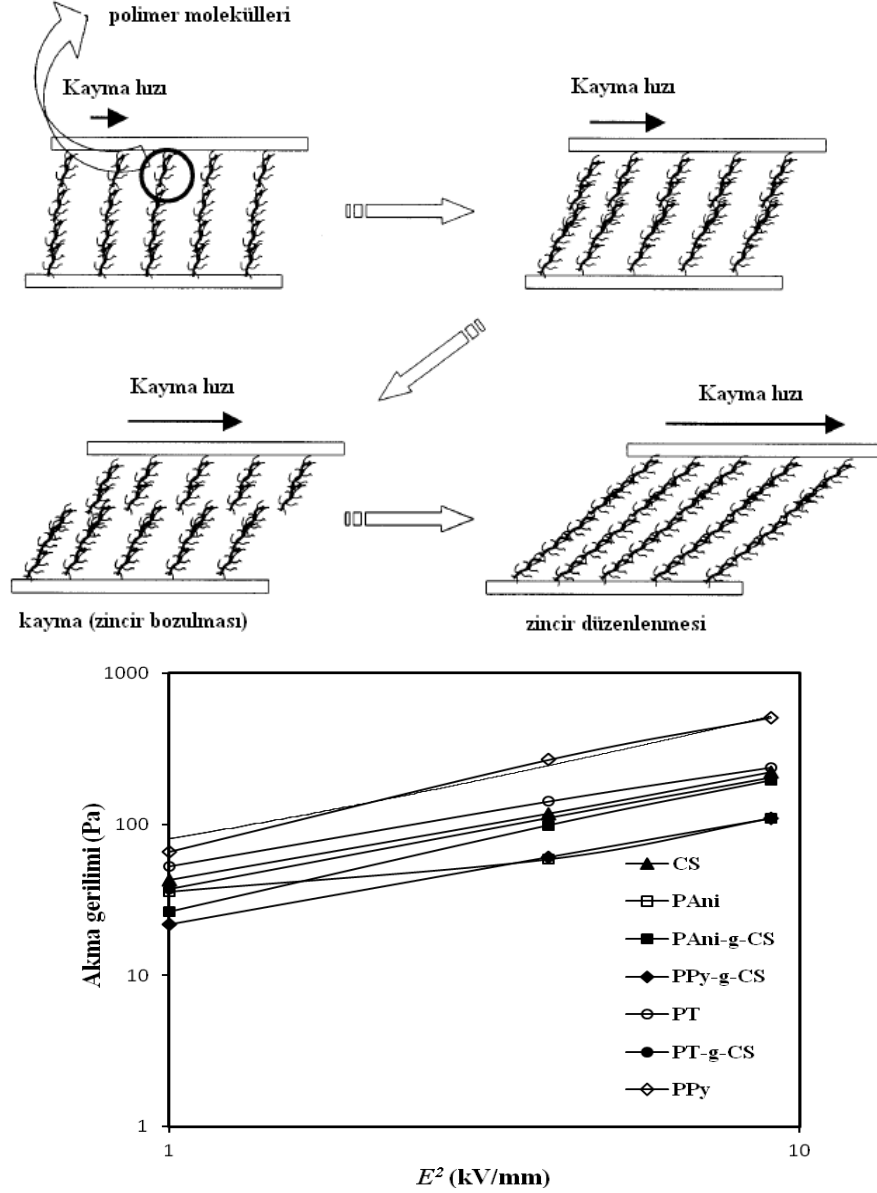
Polimer/SO süspansiyonlarının hepsi için, kayma hızı-kayma gerilimi-viskozite grafiklerinden elde edilen $E = 0$ ve 3 kV/mm koşulundaki τ_y ve $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ 'deki maksimum kayma gerilimi değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi numunelere E uygulanması ile süspansiyonların akma gerilimi değerlerinde artışlar meydana gelmektedir. Akma gerilimi Bingham türü akışta malzemenin akması için başlangıçta uygulanması gereken gerilimi ifade etmektedir.

Çizelge 4.6. Polimer/SO süspansiyonlarına ait akma verimi değerleri

Polimer	τ_y (Pa) ($E = 0$ kV/mm)	τ_y (Pa) ($E = 3$ kV/mm)	Akma gerilimi farkı $\Delta\tau_y$ (Pa)	Max τ_y (Pa) ($E = 0$ kV/mm)	Max τ_y (Pa) ($E = 3$ kV/mm)
CS	3	232	229	186	364
PAni(1kV/mm)	21	87	66	256	295
PAni-g-CS	5	204	199	209	318
PPy	7	544	537	229	663
PPy-g-CS	5	112	107	180	307
PT	11	246	235	301	593
PT-g-CS	5	212	208	260	474

Şekil 4.63'de farklı elektrik alanlardaki kayma hızı-kayma gerilimi grafiklerinden hesaplanan akma gerilimi değerlerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi görülmektedir. $E = 2$ kV/mm değerine kadar Farklı E değerleri ile τ_y arasındaki ilişki “ $\tau_y \sim E^n$ ” bağıntısı ile verilir. Şekil 4.63'den hesaplanan “ n ” değerleri: 1,87(PPy); 1,82(PAni-g-CS); 1,55(PT-g-CS); 1,48(CS); 1,47(PPy-g-CS); 1,36(PT); 1,1 (PAni) olarak sıralanmıştır. PAni-g-CS kopolimeri aromatik benzen halkasının etkisi nedeniyle teorik polarizasyon değerine en yakın kopolimerdir. Bu sonuçta iletkenliğin ve tanecik homojenliğinin oldukça önemli katkısı vardır. Teorik olarak beklenildiğinde, τ_y değerinin polarizasyon modeline göre E^2 ile orantılı olduğu belirtilir. Fakat, deneysel olarak elde edilen “ n ” değeri beklenen değer olan 2'den düşük çıkmıştır. $n < 2$ sonucuna hacim kesri, taneciklerin şekli gibi faktörler etki ettiğinden dolayı teorik değerden sapmalar meydana gelmiştir. Hong et al. (2009), kitosan/SO süspansiyonlarının ER özellikleri üzerine yaptığı çalışmada, τ_y değerinin

$E^{1,78}$ ile orantılı olduğunu rapor etmiştir. Elde edilen sonuçlar sentezlenen polimerlerden hazırlanan sistemlerin akıllı malzemeler sınıfına dahil olabileceğinin bir kanıtı olarak değerlendirilebilir.



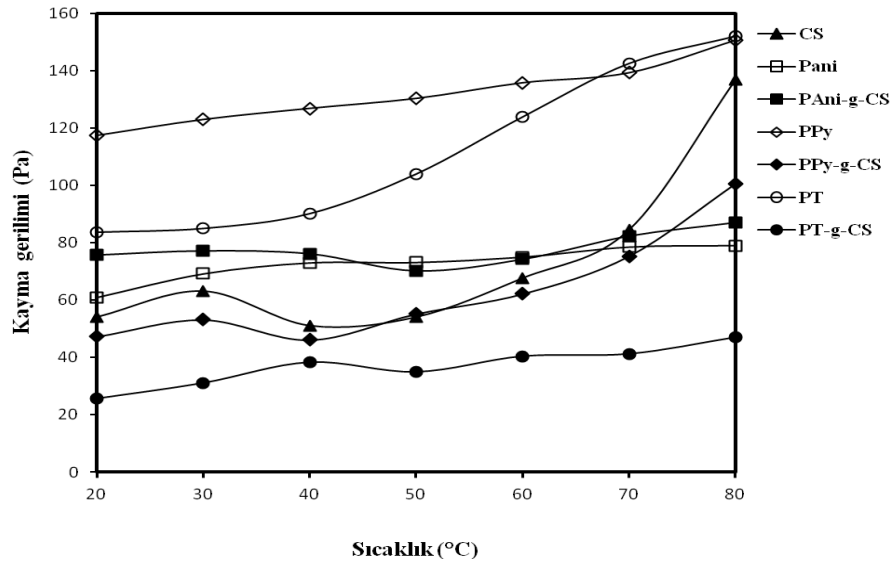
Şekil 4.63. Akma geriliminin E ile değişimi. $\phi = \%15$ (V/V), $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

4.10.6. Sıcaklığın süspansiyonların kayma gerilimine etkisi

Bir süspansiyonun ER aktivitesinin tayininde kullanılan parametrelerin en önemlilerinden birtanesi de sıcaklıktır. Sentezlenen polimerlerden hazırlanan süspansiyonlar için yüksek sıcaklıklarda güç kayıplarının olup olmadığını belirlemek

amacı ile sıcaklığa karşı kayma gerilimi deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.64’de verilmiştir. Sıcaklık artışının süspansiyonun ER aktivitesi üzerine iki tür etkisinin olduğu bilinmektedir; Birincisi, ER süspansiyon için sıcaklık, polarizasyon etkisini kesin olarak değiştirebilir. Bunun yanında tanecik iletkenliği ve dielektrik sabiti de sıcaklıkla değişebilir. Yüksek sıcaklıkta ER süspansiyon içerisindeki taneciklerin iletkenliğinin azalması ve dielektrik kaybının meydana gelmesi ER aktivitenin azalmasına neden olur. İkincisi ise sıcaklığın artması taneciklerin çarpışma sayısının artmasına neden olur. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı zayıf hale gelir. Bu durum ER etkinin azalmasına neden olur.

Şekil 4.64’de tüm numuneler için $E = 1,5 \text{ kV/mm}$ ve $\phi = \%15$ koşullarında kayma geriliminin sıcaklık ile değişim grafiği verilmiştir. Süspansiyonların $20\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında, sabit kayma hızında ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$) yapılan ölçümlerde sıcaklık artışı ile ER aktivitelerin tüm süspansiyon sistemleri için arttığı gözlemlenmiştir. CS ve kopolimerlerde $30\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında kayma gerilimi değerlerinde azalma (güç kaybı) meydana gelmiştir. Bu noktadan itibaren ise artan sıcaklık ile kayma gerilimi artış (güç kazancı) göstermiştir. Sıcaklığın $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ’den $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ye artmasıyla numunelerin ER aktivitelerindeki artış ($\Delta\tau_E = \tau_{80} - \tau_{20}$) CS (83 Pa) > PT (70 Pa) > PPy-g-CS (53 Pa) > PPy (33 Pa) > PT-g-CS (21 Pa) > PAni (18 Pa) > PAni-g-CS (11 Pa)’dır. Aromatik yapıdaki polimerlerin artan sıcaklıkla birlikte zincirler arası elektron hareketinin hızlanması polarizasyonu arttırmıştır. Arayüz polarizasyonunun etkisi ve taneciklerin artan termal aktivasyonu sayesinde zincir yapıları güçlenmiştir. Bu nedenle, kayma gerilimi değerleri de artış göstermiştir.



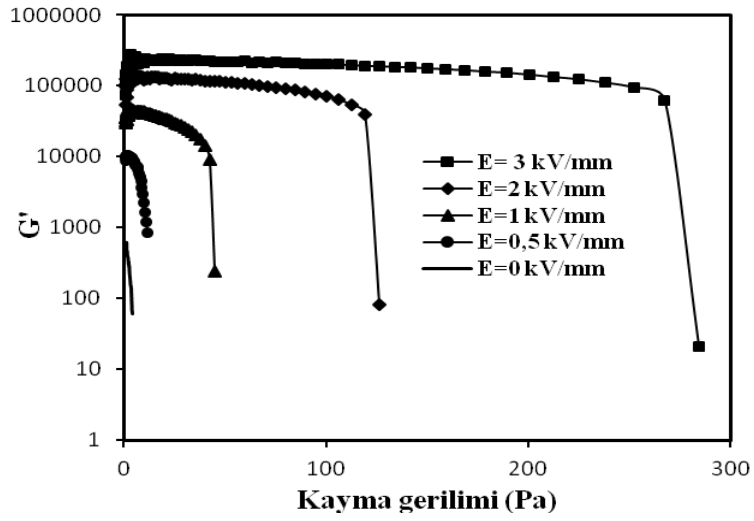
Şekil 4.64. Kayma gerilimlerinin sıcaklıkla değişimi. $E = 1,5 \text{ kV/mm}$

Literatürde, çeşitli inorganik ve polimerik sistemler için yüksek sıcaklıklarda ER aktivitede artışlar rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda yüksek sıcaklıklardaki ER aktivite artışı kuru ER aktif sistemler için - taneciklerin intrinsik özelliklerinin (iyon mobilitesi gibi) arayüzey polarizasyonunun ve termal olarak aktif hale gelen yük taşıyıcılarının artışından kaynaklandığı rapor edilmiştir (Yin and Zhao, 2001; Eyrik et al., 2008). Bu sonuçlardan görüldü ki, ER etkisi sıcaklıkla arttırılabilir ve uygulamaya yönelik sıcaklık aralığı genişletilebilir.

4.10.7. Elastik modül üzerine frekansın etkisi

ER akışkanların titreşim sönümlemedeki dinamik viskoelastik özelliklerini karakterize etmek için frekans önemli bir faktördür. Bu amaçla öncelikle malzemelerin elastik özelliklerinin doğrusal olarak değiştiği kayma gerilimi değerinin belirlenmesi gerekir ve bu değerde frekans taraması yapılır. Bu istenilen τ değeri, en düşük τ değerinden malzemenin hesaplanan yield stress (akma gerilimi) değerine kadar taranır ve elde edilen τ -G' grafiğinden doğrusal değişim olduğu gerilim değeri belirlenir. Şekil 4.65'de örnek olarak seçilen Pani-g-CS kopolimerine ait τ -G' grafiği görülmektedir. Artan E değeri ile gözlenen değişimlerde malzemelerin akma gerilimi değerlerine kadar zincir yapısını koruduğu ve bu gerilim

değerinden sonra zincirler arasındaki polarizasyonun ortadan kalkarak zincir yapısının bozulduğunu ve malzemenin akmaya başladığını söyleyebiliriz. Elde edilen doğrusal bölgede τ değerleri sırasıyla $\tau_{E=0} = 0,1$; $\tau_{E=1} = 5$; $\tau_{E=2} = 10$; $\tau_{E=3} = 20$ Pa olarak belirlenmiş ve bu değerlerde frekans taraması yapılmıştır. Diğer polimerler için gözlenen τ deperleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Bu değerler kullanılarak viskoelastik özellikler belirlenmiştir.



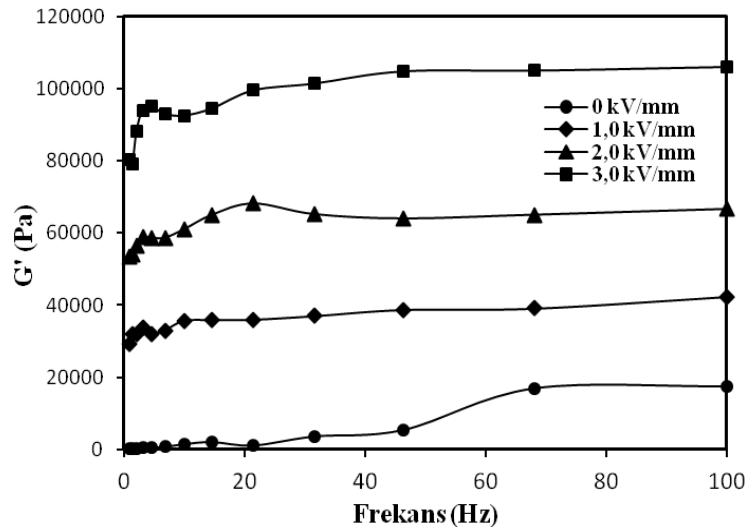
Şekil 4.65. PAni-g-CS kopolimerine ait τ -G' grafiği, $E = 0-3$ kV/mm, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C

Çizelge 4.7. Polimerlerin doğrusal bölgedeki τ değerleri

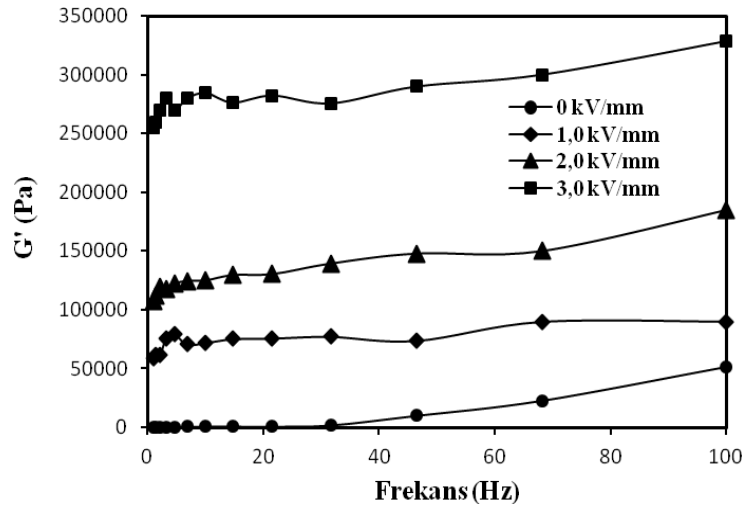
Polimer	Doğrusal bölgedeki τ değeri			
	0 kV/mm	1 kV/mm	2 kV/mm	3 kV/mm
CS	0,1	2	5	10
PAni	0,1	3,5	10	20
PAni-g-CS	0,1	5	10	20
PPy	0,05	5	10	10
PPy-g-CS	0,4	2	10	20
PT	0,35	4	10	30
PT-g-CS	0,25	7	10	20

Titreşim sönümlemenin ana parametrelerinden olan viskoelastik özellikleri belirlemek üzere; sabit kayma gerilimi, sıcaklık ve hacim kesrinde tüm numuneler üzerine $f = 1-100$ Hz arasında frekans uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.66-72 arasındaki grafiklerde gösterilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi, elastik modülü

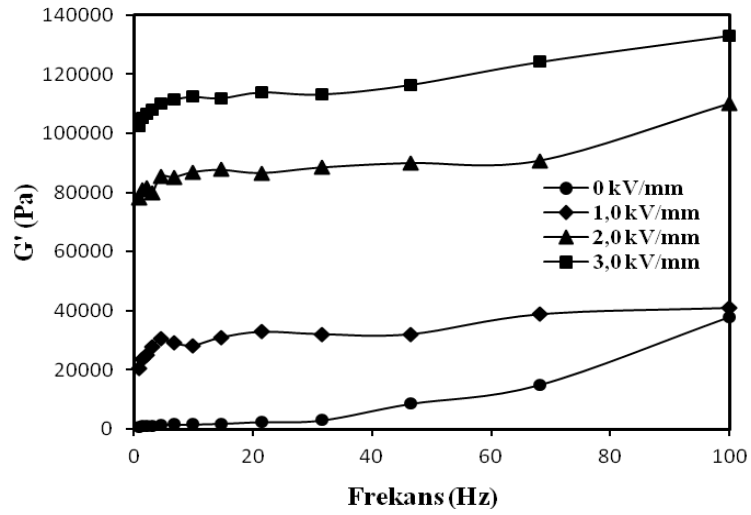
(G') ve viskoz modülü (G'') değerlerinde meydana gelen artışın nedeni olarak, artan E ile, dipol moment artar ve tanecikler arasında daha güçlü zincir yapısı meydana gelir (Hiamtup et al., 2006). Daha yoğun hale gelen lif yapısı G' değerlerini arttırdığını söyleyebiliriz. Artan frekans ile G' nün arttığı ve yüksek frekanslarda ise sabit kaldığı belirlenmiştir. Ayrıca farklı elektrik alanlarında da G' değerleri ölçülmüştür. Elektrik alan kuvvetinin artması ile numunenin G' değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bu sonuç, ER akışkanın katımsı bir davranış gösterdiğini açıklamaktadır. Malzemelerin G' değerlerinin az da olsa artması titreşim sönümlene yeteneklerinin olduğunu göstermiştir. Kimyasal yapılarının farklı olması G' değerinin farklı olmasında etkilidir. Polarizasyon kuvvetinin yüksek olması viskoelastik davranışı olumlu yönde etkiler. En yüksek elastik modülü PAni göstermiştir. Bu nedenle tanecik-tanecik etkileşimlerinin PAni'de fazla olduğunu söyleyebiliriz.



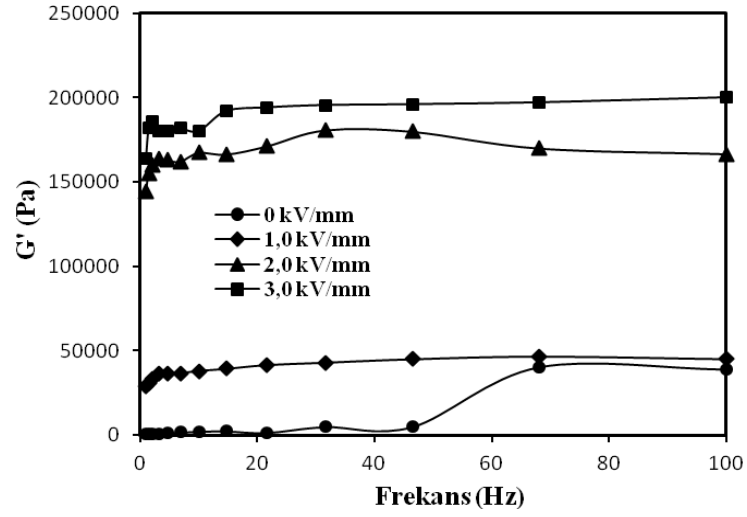
Şekil 4.66. CS homopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3$ kV/mm, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



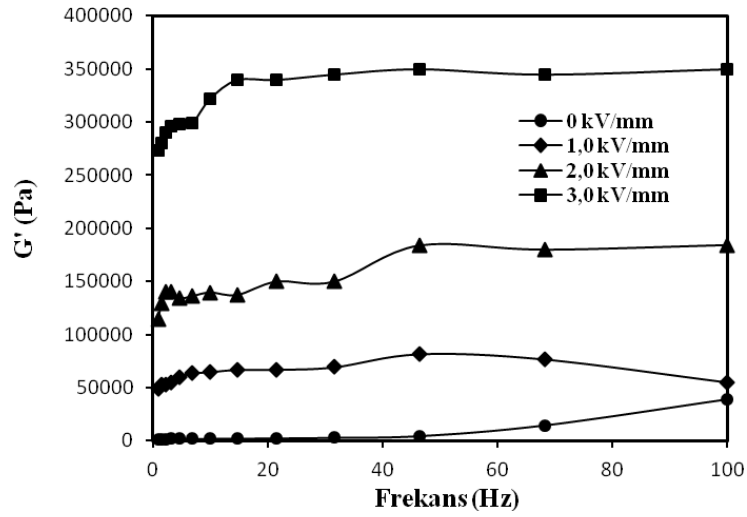
Şekil 4.67. PANi homopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3$ kV/mm, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



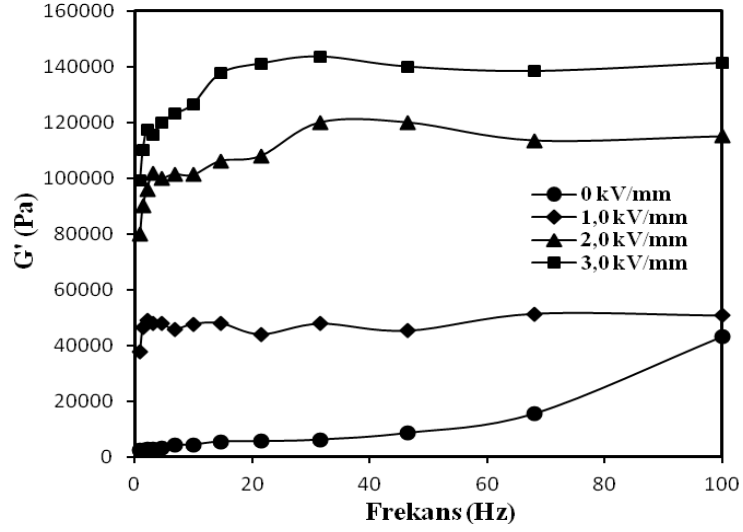
Şekil 4.68. PANi-g-CS kopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3$ kV/mm, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



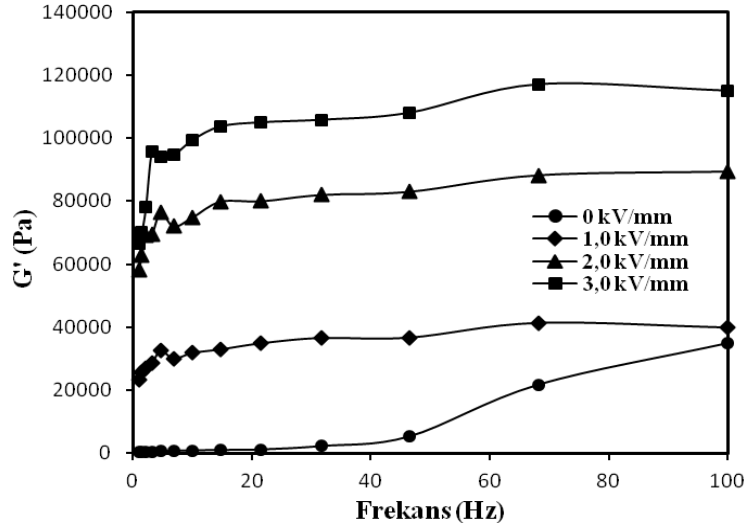
Şekil 4.69. PPy homopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3$ kV/mm, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



Şekil 4.70. PPy-g-CS kopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3$ kV/mm, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



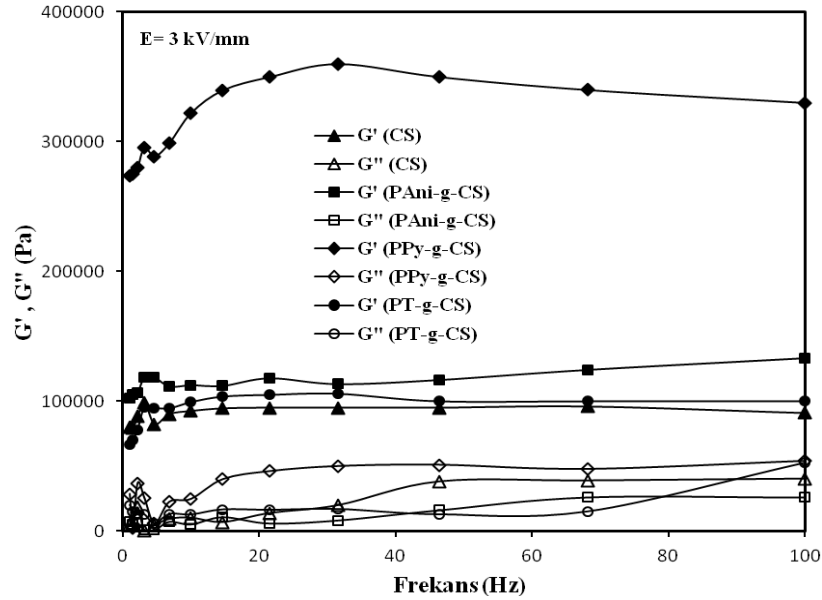
Şekil 4.71. PT homopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3$ kV/mm, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



Şekil 4.72. PT-g-CS kopolimerinin elastik modülün frekans ile değişimi. $E = 0-3$ kV/mm, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C

Şekil 4.73’de bütün kopolimerlere ait G' ve G'' değerlerinin frekans ile değişimi incelendiğinde, artan frekans ile G' ve G'' değerlerinde (özellikle düşük frekanslarda) artış gözlenmiştir. Meydana gelen bu artış şu şekilde açıklanabilir; düşük frekanslarda zincirlerin açılması ve yavaş yavaş rahatlaması için gereken zaman yeterlidir. Bu yüksek rahatlama eğilimi G' ve G'' değerlerini azaltma eğilimindedir. Polimer zincirleri yüksek frekanslarda bozunduğu zaman ise, dolaşmış zincir yapısını

artan modülü ile yeniden yönlendirmek için gereken zaman daha azdır (Baghaei et al., 2009). Şekil 4.73. incelendiğinde bütün kopolimerler için G' , G'' 'den daha yüksek değerdedir. Bu durum kitosan ve iletken polimerler arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu bir göstergesidir. Ayrıca, malzemelerin viskoelastik özellikte olduğunu da açıklamaktadır (Mir et al., 2011). viskoz modülünün elastik modülüne oranı sönümü, yani $\tan \delta$ ı verir ($\tan \delta = G''/G'$). $\tan \delta$, malzemenin enerji harcanımının ölçümüdür. $f = 10$ Hz değerinde hesaplanan $\tan \delta$ değerleri 0,04-0,16 arasında değişim göstermiştir. Bu değerlerin küçük çıkması ($\ll 1$) malzemelerin enerjiyi bünyesinde tuttuğunu ve titreşim sönümleme kabiliyetlerinin olduğunu gösterir.



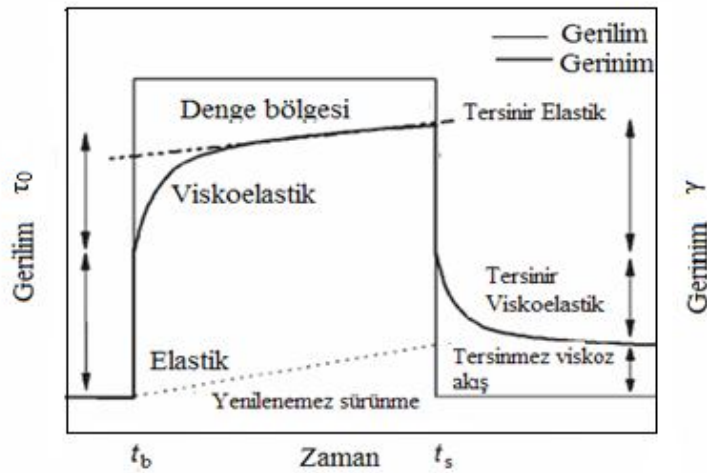
Şekil 4.73. Kopolimer yapısına ait G' ve G'' değerlerinin frekans ile değişimi. $E = 3$ kV/mm, $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C

4.10.8. Sürünme – geri kazanım deneyleri

Bir malzemenin deformasyon ve geri kazanım özellikleri hakkında bilgi elde etmede sürünme-geri kazanım testleri kritik yöntemlerden birisidir. Sürünme-geri kazanım deneylerinde, izotermal şartlar altında malzemeye anlık sabit gerilim uygulanır ve gerilimdeki artış uygulanan süre boyunca ölçülür. Gerilim kaldırıldığında zamana bağlı bazı deformasyonlar geri kazanılabilir (Xu et al., 2000). Polimerik malzemenin

sürünme testlerine göstereceği tepki (zincirlerin yeniden düzenlenme hareketleri) malzemenin moleküler yapısına, uygulanan gerilimin büyüklüğüne, uygulanma süresine, çalışma sıcaklığına ve çalışılan malzemenin 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 (Hiamtup et al., 2006).

Şekil 4.74.'de görülen eğrinin ana bölgeleri polimerik malzemenin uygulanan gerilime karşı gösterdiği tepkinin başlangıç (t_b) ve bitiş (t_s) noktaları ile tanımlanır. Polimer üzerine t_b noktasına gerilimin uygulanmaya başlamasıyla malzeme anında uzama veya deformasyon gösterir, bu deformasyon elastiktir. Ardından, sürünmenin gözlemlendiği viskoelastik ve viskoz akışların gerçekleştiği bölgeye ulaşılır. Bu olay hızlı gerçekleşir ancak hemen ardından lineer denge bölgesine malzeme ulaşır. Bu, eğri üzerine ekstrapole edilmiş noktalarla gösterilmiştir. Uygulanan gerilimin t_s noktasında sona erdirilmesinin ardından hemen tersinir elastik yenilenme gerçekleşir ve gerinimde çok hızlı bir düşüşe yol açar. Testin ilerleyen zamanlarında zamana bağlı tersinir viskoelastik yenilenme meydana gelir. Ancak bu yenilenme daha yavaş bir hızda olur. Malzeme üzerindeki son gerinim başlangıçta uygulanan gerinimden daha büyük görünüyorsa, malzeme üzerinde tersinmez, kalıcı ve yenilenemez bir viskoz akışın gerçekleştiği sonucuna varılır (Menard, 1999).



Şekil 4.74. Polimerlerde gözlenen tipik bir sürünme-yenilenme profili eğrisi

Viskoelastik akış özelliklerini incelemek amacı ile lineer viskoelastik bölgede yapılan sürünme deneylerinde, polimer/SO süspansiyonlarına $E = 0$ kV/mm ve $E = 3$ kV/mm'de ilk 30 s süre ile $\tau = 20$ Pa sabit bir gerilim uygulandı, sonra bu gerilim kaldırıldı ($\tau = 0$ Pa) ve malzemelerde meydana gelen zamana bağlı deformasyonlar izlendi. Süspansiyonlara ait sürünme-geri kazanım eğrileri sırasıyla Şekil 4.75-77'de verilmiştir.

Tüm numuneler için sürünme-geri kazanım eğrileri incelendiğinde, $\tau = 20$ Pa gerilim ve $E = 0$ kV/mm altında tüm numunelerde saf viskoz deformasyon gözlenmiştir. Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) $t = 30$ s sonunda malzemelerde viskoz deformasyonda bir geri kazanım görülmedi. Bu durum bağ gerilmeleri için kullanılan enerjinin depolanmadığını ve tamamen dağıldığını göstermektedir. Benzer bir davranış, MRF-132LD kodlu magnetoreolojik akışkan için Li ve çalışma grubu tarafından rapor edilmiştir (Li et al., 2002).

$E = 3$ kV/mm altında yapılan testlerde tüm numunelerde sürünme fazında önce anlık gerinim artışı ile elastik deformasyon, sonra zamanla oluşan deformasyon azaldığında geçiken elastik gerinim ve ardından da gerinimdeki lineer artış ile viskoz akma meydana gelmiştir. Geri kazanım fazında ise önce anlık gerinim geri kazanılmış, daha sonra da tersinmez viskoelastik geri kazanımlar tesbit edilmiştir. Sonuç olarak sürünme fazında oluşan gerinim geri kazanım fazında kazanılan gerinime eşit olmadığı için malzemelerin E altında lineer olmayan viskoelastik davranış sergilediği görülmüştür. Geri kazanılan gerinim viskoelastik malzemelerde elastikliğin bir ölçüsüdür. Bu davranış uygulanan E ile süspansiyon sisteminin katımsı bir hal aldığını kanıtlamaktadır. Bu durum uygulanan E 'nin malzemede polarizasyona yol açtığını, malzemenin deformasyonu hafızasında tuttuğunu ve bu açıdan da akıllı malzeme olarak sınıflandırılabilceğini göstermektedir. Kopolimer yapılarındaki geri kazanım oranlarına baktığımızda, yine diğer sonuçlara benzer şekilde, PAni-g-CS kopolimeri en yüksek geri kazanımı göstermiştir. Tanecikler arası etkileşimin önemli olduğu sürünme testlerinde polarlanma yeteneğinin yüksek olması nedeniyle polimer tanecikleri, oluşan zincir yapısını koruyarak bir viskoelastik davranış sergilenmiştir. Ayrıca, polianilin ve polipirrol yapılarında

yüksek polaritenin yani dipol momentin olması bu polimerlerin polarizasyonunun yüksek olmasına neden olmaktadır. Bu tür azot atomu içeren aromatik yapılarda negatif yükler halka üzerindedir. Bu nedenle kükürt atomuna göre daha yüksek polaritenin olması beklenir.

Süspansiyonlar için uygulanan gerinin bir fonksiyonu olarak Eşitlik 4.4. kullanılarak hesaplanan % geri kazanılan gerinimler Çizelge 4.8’de topluca verilmiştir.

$$\% \text{ geri kazanılan gerinim} = \frac{\gamma_i - \gamma_f}{\gamma_i} \times 100 \quad (4.4)$$

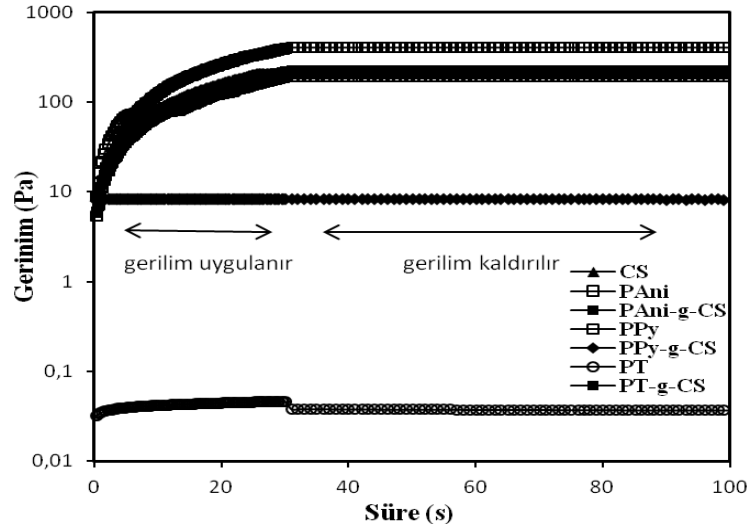
Bu eşitlikte; γ_i : uygulanan gerilimin kaldırılmasından önceki toplam gerinim, γ_f : gerinim kaldırıldıktan sonraki belirlenen son gerinimi ifade etmektedir (Cho et al., 2004b).

Çizelge 4.8. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testine göre % geri kazanılan gerinim (GKG) sonuçları

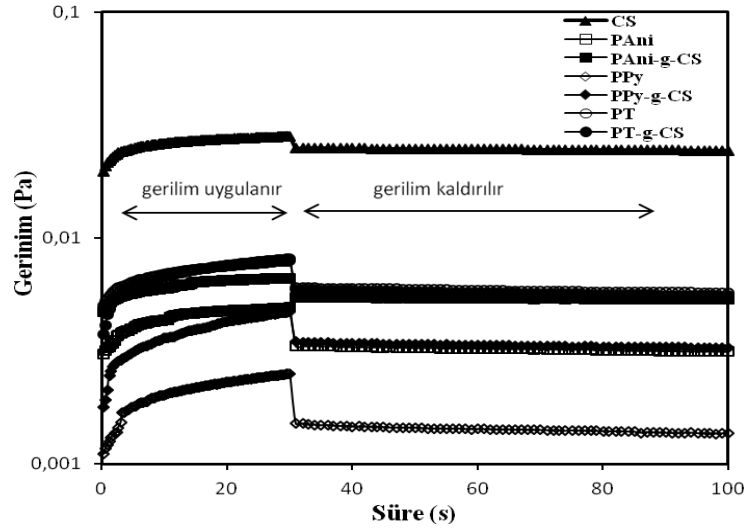
<i>E</i>	CS	PAni	PAni-g-CS	PPy	PPy-g-CS	PT	PT-g-CS
0 kV/mm	0	0	0	0	0	0	0
1 kV/mm	13	37	19	45	31	31	28
3 kV/mm	67	53	51	72	48	55	43

Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi $E = 1$ ve 3 kV/mm ’de tüm numunelerde viskoelastik geri kazanımlar tespit edildi. E ’deki artışa paralel olarak %GKG değerleri artış göstermiştir. Bu durum uygulanan E miktarına bağlı olarak zincir yapısının korunduğunu göstermektedir. %GKG değerleri $E=3\text{kV/mm}$ ’de büyüklüklerine göre sıralaması; PPy/SO > CS/SO > PT/SO > PAni/SO > PAni-g-CS /SO > PPy-g-CS /SO > PT-g-CS/SO olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, kitosana iletken polimer aşılmasa ile % geri kazanım değerlerinin azaldığı sonucuna varılmıştır. Çalışılan bütün süspansiyon sistemleri için sürünme-geri kazanım deney sonuçları ortak değerlendirildiğinde: $E = 3 \text{ kV/mm}$ ve $\tau = 20 \text{ Pa}$ gerilim altında, gerinim değerlerinde $E = 0 \text{ kV/mm}$ ’daki duruma göre düşüşler tespit

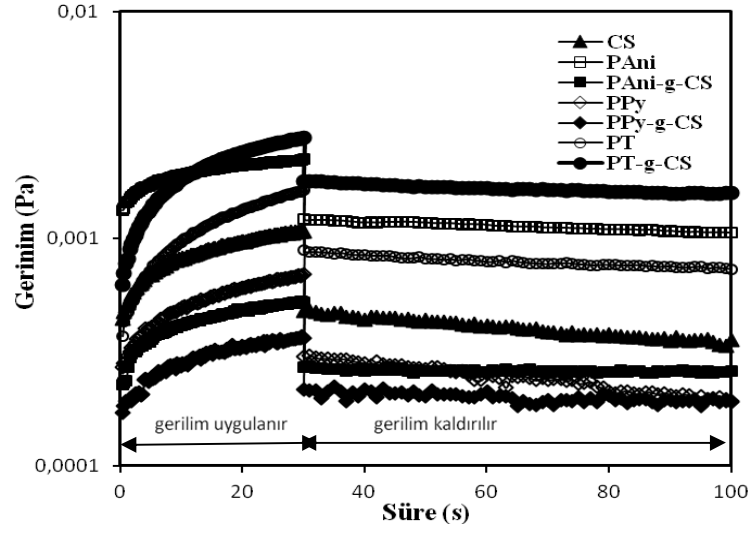
edilmiştir. Bu durum ise çalışılan numunelerin uygulanan E nedeniyle kendilerinin maruz kaldığı deformasyonu hafızalarında tuttuğunu ve malzemelerin bu açıdan da akıllı malzeme olarak davrandığını ve endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.75. Polimer/SO süspansiyonları için gerininin zaman ile değişimi, $E = 0$ kV/mm, $\tau = 20$ Pa (ilk 30 s), $\tau = 0$ Pa (30. s sonrası), $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



Şekil 4.76. Polimer/SO süspansiyonları için gerininin zaman ile değişimi, $E = 1$ kV/mm, $\tau = 20$ Pa (ilk 30 s), $\tau = 0$ Pa (30. s sonrası), $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C



Şekil 4.77. Polimer/SO süspansiyonları için gerinimin zaman ile değişimi, $E = 3$ kV/mm, $\tau = 20$ Pa (ilk 30 s), $\tau = 0$ Pa (30. s sonrası), $\phi = \%15$ (V/V), $T = 25$ °C

5. SONUÇ

Biyobozunur ve iletken kopolimerlerin sentezi; anilin, pirol ve tiyofenin kitosan içeren asidik çözeltide farklı polimerizasyon şartları kullanılarak radikal katılma polimerizasyon mekanizması ile gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen numunelerin karakterizasyon işlemlerinde FTIR, ^1H NMR, UV/Vis, TGA, SEM ve TEM tekniklerinden yararlanılmıştır. FTIR ve UV/Vis analizi sonuçlarından kopolimer oluşumunu destekleyen karakteristik pikler gözlenmiştir. ^1H NMR analizi sonuçlarından iletken homopolimerlerin aş kopolimerizasyonun CS yapısındaki azot (N) atomu üzerinden gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Termal analiz verilerine göre (0-600°C), aş kopolimerlerin termal kararlılığında artış meydana gelmiştir. En yüksek termal kararlılığın %79 ile PT-g-CS kopolimerine ait olduğu görülmüştür. SEM görüntülerine göre kopolimer sentezi ile morfolojide önemli değişiklikler meydana gelmiştir. TEM analizi sonuçları da SEM bulgularını destekler niteliktedir.

En düşük yoğunluğa sahip CS'ye iletken homopolimerin aşılması ile kopolimerin yoğunluğu azalmış ve tanecik boyutu değerleri artmıştır. İletken homopolimerlerin dipol rotasyonları CS ile etkileşme sonucu kopolimer yapısında kısıtlanmıştır. Sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerleri $3 \times 10^{-5} \leq \sigma \leq 5 \times 10^{-4}$ S/cm aralığında değişmektedir ki bu sonuç yarı iletken aralığına karşılık gelmektedir.

Homopolimerlerin ÇKO değerleri %40-61 arasında değişirken kopolimerlerin ÇKO değerleri %61-83 arasında değişmiştir. Koloidal bakımdan en kararlı süspansiyon CS/SO (%83) iken en kararlı kopolimerin ise PT-g-CS/SO (%78) süspansiyonu olduğu gözlemlenmiştir.

Numuneler, 30 dakika sonunda iyonik dengeye ulaşmıştır ve zeta potansiyellerinin koloidal kararlılık değerlerinde ($+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$) olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, kopolimerler iletken homopolimerlerine oranla asidik bölgede daha kararlı süspansiyonlar oluşturmuş ve daha yüksek pH_{IEP} sergilemişlerdir. Tek değerlikli bir

tuz olan $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ çözeltisinden gelen 10^{-3} M Na^+ iyonu numunelerin zeta potansiyelini artan pH ile negatif bölgeye kaydırmıştır. (Ba^{+2}) ve üç değerlikli (Al^{+3}) katyonik tuzlar, tek değerlikli (Na^+) katyona göre iyonik şiddeti daha fazla arttırdıkları için elektriksel çift tabakayı bastırarak zeta potansiyeli pozitif bölgeye kaydırmıştır. $10^{-3} \text{ M SO}_4^{2-}{}_{(\text{aq})}$ iyonları, zeta potansiyeli değerini asidik bölgede daha kararsız ($\zeta \leq +30 \text{ mV}$) bazik bölgede daha kararlı ($\zeta \leq -30 \text{ mV}$) süspansiyonlar oluşturacak şekilde etkilemiştir ve pH_{IEP} değerini asidik yöne doğru kaydırmıştır.

Polimer çözeltisine eklenen CTAB molekülü, polimer yüzeyine pozitif yüklü alkil grubunun adsorblanması sonucu ζ -potansiyelini pozitif bölgeye kaydırmıştır. Anyonik yüzey aktif madde (SDS) ilavesi ile taneciklerin zeta potansiyeli değerinin mevcut değerinden negatif bölgeye doğru kaydığı gözlenmiştir. İyonik olmayan yüzey aktif madde (Triton-X) ilavesinin ise polimer taneciklerin zeta potansiyeli üzerinde deneysel hata sınırları içinde etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Kopolimerler düşük ve yüksek sıcaklıklarda koloidal bakımdan daha kararlı süspansiyonlar oluşturmuşlardır. Silikon yağının kullanıldığı susuz ortam zeta potansiyeli ölçümünde, iletken homopolimerlerin CS (-33 mV) ile etkileşimi neticesinde kopolimerin zeta potansiyeli değerlerinde aşırı kopolimerizasyondan kaynaklanan negatif yönde bir değişim görülmüştür. Ayrıca, apolar ortamda hazırlanan polimer/SO süspansiyonları sahip oldukları dipol moment nedeniyle koloidal bakımdan kararlı bölgededir.

Süspansiyonlarının ER verimi üzerine promotörlerin (Triton-X ve gliserin) bir etkisi olmadığından dolayı bu polimerlerin kuru ER aktif malzeme sınıfından olduğu sonucuna varılmıştır. Dedop işlemi sonucunda polimerlerin ölçülen viskozite değerlerinde önemli artışlar (~ 5 kat) gözlenmiştir.

Süspansiyonların ER verimi artan hacim kesri ile orantılı olarak 15% hacim kesri değerine kadar artış göstermiştir. Tüm polimer/SO süspansiyonlarında hem hacim kesri artışı hem de uygulanan dış elektrik alan kuvveti artışı ile elektrik alan viskozitede (η_E) doğrusal ve parabolik artışlar gözlenmiştir. Homopolimer/SO ve

kopolimer/SO sistemlerinin uygulanan dış elektrik alan kuvvetini algıladığından dolayı akıllı malzeme olarak sınıflandırılabilceğini sonucuna varılmıştır.

Kayma hızı-viskozite ilişkisi incelendiğinde, kayma incelmesi türünden Newtonian olmayan viskoelastik bir davranış gösterdiği sonucunu çıkarmıştır. Kayma hızı-kayma gerilimi arasındaki ilişki incelendiğinde, Bingham türü akış tespit edilmiştir. PPy/SO sisteminin $\tau_y = E^{1,87}$ ile teorik değere en yakın ER sistemi olduğu bulunmuştur.

Sıcaklığın kayma gerilimi üzerine etkisine göre, 20–80 °C aralığında ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$) yapılan ölçümlerde sıcaklık artışı ile ER aktivitenin tüm süspansiyon sistemleri için farklı oranlarda arttığı belirlenmiştir.

Elektrik alan kuvveti ve frekansın artması ile numunenin G' değerlerinde artış meydana gelmiştir. Malzemelerin G' değerlerinin az da olsa artması titreşim sönümleme yeteneklerinin olduğunu göstermiştir. G' ve G'' değerlerinde meydana gelen değişimler molekülün enerjisindeki değişim ve polimer tanecikleri arasındaki etkileşim ile yakından ilgilidir. Ayrıca, G' değerlerinin, G'' 'den daha yüksek olması kitosan ve iletken polimerler arasında aşırı kopolimerizasyon gibi güçlü etkileşimlerin varlığının ve malzemelerin elastikliğinin bir ifadesidir.

Sürünme testlerine göre, $E = 0 \text{ kV/mm}$ 'da tüm numunelerde saf viskoz deformasyon gözlenirken uygulanan E sonrasında kendilerinin maruz kaldığı deformasyonu hafızalarında tuttuğunu ve malzemelerin bu açıdan akıllı malzeme olarak davrandığı belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abthagir, P.S., Saraswathi, R., 2004. Charge transport and thermal properties of polyindole, polycarbazole and their derivatives. *Thermochimica Acta*, 424, 25-35.
- Abu-Jdayil, B., Bruun, P.O., 1996. Effects of electrode morphology on the slit flow of an electrorheological fluid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 63, 45-61.
- Adali, T., Yilmaz, E., 2009. Synthesis, characterization and biocompatibility studies on chitosan-graft-poly(EGDMA), carbohydrate Polymers, 77, 136-141.
- Aksungur, P., Sungur, A., Unal, S., Squier, C.A. and Senel, S., 2004. Chitosan Delivery Systems For The Treatment of Oral Mucositis: in Vitro and in Vivo Studies. *Journal of Controlled Release*, 98, 269-279.
- An, S., Abdiryim, T., Ding, Y., Nurulla, I., 2008. A comparative study of the microemulsion and interfacial polymerization for polyindole. *Materials Letters*, 62, 935-938.
- Atten, P., Boissy, C., Foulc, J.N., 1997. The role of conduction in electrorheological fluids: from interaction between particles to structuration of suspensions. *Journal of Electrostatics*, 40-41, 3-12.
- Baghaei B., Jafari, S.H., Khonakdar, Rezaeian, H.A., Ashabi, L.I., Ahmadian, S., 2009. Interfacially compatibilized LDPE/POE blends reinforced with nanoclay, investigation of morphology, rheology and dynamic mechanical properties. *Polymer Bulletin*, 62, 255-270.
- Bidan, G., Guillerez, S., Sorokin, V., 1996. Chirality in regioregular and soluble polythiophene. *Advanced Materials*, 8, 157-160.
- Block, H., Kelley, J. P., 1987. US Patent, 1501635.
- Block, H., Kelly, J. P., 1988. Electro-rheology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21 (12), 1661-1677.
- Burkhanova, N.D., Yugai, S.M., Pulatova, K.P., Voropeva, G.V., Rashidova, S.S., 2000. Structural investigations of chitin and its deacetylation products. *Chemistry of Natural Compounds*, 36, 352-355.
- Chern, C.S., Lee, C.K., Ho, C.C., 1999. Colloidal stability of chitosan modified poly(methyl methacrylate) latex particles. *Colloid Polymer Science*, 277, 507-512.
- Cheung, K.M., Bloor, D., Stevens, G.C., 1988. Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes. *Polymer*, 29, 1709-1717.
- Chiu, W.W., Travaš-Sejdić, J., Cooney, R.P., Bowmaker, G.A., 2005. Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synthetic Metals*, 155, 80-88.
- Cho, C.H., Choi, H.J., 2004. Synthesis and electrorheology of aniline/pyrrole copolymer. *Journal of Materials Science*, 39, 1883-1885.

- Cho, M.S., Choi, H.J., Chin I.J., Ahn, W.S., 1999. Electrorheological characterization of zeolite suspensions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 32, 233-239.
- Cho, M.S., Lee, C.H., Kim, J.W., Suh, K.D., 2004b. Linear viscoelasticity of semiconducting polyaniline based electrorheological suspensions. *Journal of Material Science*, 39 (4), 1377-1382.
- Cho, M.S., Park, S.Y., Hwang, J.Y., Choi, H.J., 2004a. Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, 24, 15-18.
- Choi U., 1999. Electrorheological properties of chitosan suspension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 157, 193-202.
- Choi, H.J., Kim, T.W., Cho, M.S., Kim, S.G., Jhon, M.S., 1997. Electrorheological characterization of polyaniline dispersions. *European Polymer Journal*, 33, 699-703.
- Choi, S.B., Cueong, C.C., Kim, G.W., 1999. Feedback control of tension in a moving tape using an ER brake actuator. *Mechatronics*, 7, 53-66.
- Choi, U.S., Ahn, B.G., 2000. Electrorheology of cellulose phosphate ester suspension as a new anhydrous er fluid. *Colloids and Surfaces*, 168, 71-77.
- Choi, U.S., Ko, Y.G., Kim J.Y., 2000. Electrorheological performance of chitosan phosphate suspension. *Polymer Journal*, 32, 501-507.
- Chwang C.P., Liu, C.D., Huang, S.W., Chao, D.Y., Lee, S.N., 2005. Synthesis and characterisation of high dielectric constant polyaniline/polyurethane blends. *Synthetic Metals*, 142, 275-281.
- Colic, M., Franks, G.V., Fisher, M.L., Lange, F.F., 1997. Effect of counterion size on short range repulsive forces at high ionic strengths. *Langmuir*, 13, 3129-3135.
- Çabuk, M., 2005. Polianilin-pomza kompozitinin elektroeolojik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, s. 48, Isparta.
- Deinega, Y.F., Vinogradov, G.V., 1984. Electric-Fields in The Rheology of Disperse Systems. *Rheologica Acta*, 23 (6), 636-651.
- Deryagin, B.V., Landau, L.D., (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochimica USSR*, 14, 633-662.
- De Paoli, M.A., Casalbore-Miceli, G., Girotto E.M., Gazotti, W.A., 1999. All polymeric solid state electrochromic devices. *Electrochimica Acta*, 44, 2983-2991.
- Don, T.M., Kong, C.F., Chiu, W.Y., 2002. Synthesis and properties of chitosan-modified poly(vinyl acetate). *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (12), 3057-3063.
- Duman, S.S., Şenel, S., 2004. Kitosan ve veteriner alandaki uygulamaları. *Veteriner Cerrahi Dergisi*, 10 (3-4), 62-72.

- Eyrik, M., Yavuz, M., Unal, H.I., Sari, B., 2008. Investigation of electrorheological properties and creep behaviour of poly(oxymethylene)/polythiophene composites. *Polymer Composites*, 30, 1345-1347.
- Falcou, A., Duchéne, A., Hourquebie, P., Marsacq, D., Balland-Longeau, A., 2005. A new chemical polymerization process for substituted anilines application to the synthesis of poly(n-alkylanilines) and poly(o-alkylanilines) and comparison of their respective properties. *Synthetic Metals*, 149, 115-122.
- Gehin, C., Persello, J., Charraut, D., Cabace, B., 2004. Electrorheological properties and microstructure of silica suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 658-667.
- Gholabzouri, O., Cabrerizo-Vilchez, M., Hidalgo-Alvarez, R., 2006. Zeta-potential of polystyrene latex determined using different electrokinetic techniques in binary liquid mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 291 (1-3), 30-37.
- Gow, C.J., Zukoski, C.F., 1990. The electrorheological properties of polyaniline suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 136 (1), 175-188.
- Gök, A., 2002. Süstitüe polianilin/polifuran iletken kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gumus, O.Y., Unal, H.I., Erol, O., Sari, B., 2011b. Synthesis, characterization, and colloidal properties of polythiophene/borax conducting composite. *Polymer Composites*, 32, 418-426.
- Gumus, O.Y., Erol, O., Unal, H.I., 2011a. Polythiophene/Borax conducting composite II: Electrorheology and industrial applications. *Polymer Composites*, 32 (5), 756-765.
- Guner, Y., Toppare, L., Hepuzer, Y., Yagci, Y., 2004. Conducting grat copolymers of pyrrole and thiophene with random copolymers of methyl methacrylate and 3-methylthienyl methacrylate. *European Polymer Journal*, 40, 1799-1806.
- Hai, L., Diep, T.B., Nagasawa, N., Yoshii, F., Kume, T., 2003. Radiation depolymerization of chitosan to prepare oligomers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 208, 466-470.
- Han, M.G., Armes, S.P., 2003. Preparation and characterization of polypyrrole-silica colloidal nanocomposites in water-methanol mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 418-427.
- Hao, T., 2001. Electrorheological fluids. *Advanced Materials*, 13 (4): 1847-1857.
- Hao, T., 2002. Electrorheological suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97, 1-35.
- Hiamtup, P., Sirivat, A., Jamieson, A.M., 2006. Electrorheological properties of polyaniline suspensions: Field-induced liquid to solid transition and residual gel structure. *Journal of Colloid Interface Science*, 295, 270-278.
- Hiemenz, P., 1986. The critical flocculation concentration and the schulze-hardy rule in. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, ed. Lasgowski J.J., 2nd ed., 717-722, New York: Marcel.

- Hollmann, H.E., 1950. Semiconductive colloidal suspensions with non-linear properties. *Journal of Applied Physics*, 21 (5), 402-413.
- Hong, T., Xiaopeng, Z., Shu, L., 2003. Design and performance research of an adaptive damper composed of electrorheological fluids and piezoelectric ceramics. *Smart Materials and Structures*, 12, 347-354.
- Hong, C.H., Sung, J.H., Choi, H.J., 2009. Effects of medium oil on electroresponsive characteristics of chitosan suspensions. *Colloid Polymer Science*, 287, 583-589.
- Huang, M.F., Jin, X., Jin, Y., Fang, Y., 2006. Synthesis and characterization of novel pH sensitive graft copolymers of maleoylchitosan and poly(acrylic acid). *Reactive and functional polymers*, 66, 1041-1046.
- İyibakanlar, G., Oktay, A., 2007. Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi. *Havacılık ve Uzay Teknolojisi Dergisi*, 3 (1), 11-19.
- Jodar-Reyes, A., Ortega-Vinuesa, J., Martín-Rodríguez, A., 2006. Electrokinetic behavior and colloidal stability of polystyrene latex coated with ionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* 297, 170-181.
- Kang, H.M., Cai, Y.L., Liu, P.S., 2006. Synthesis, characterization and thermal sensitivity of chitosan-based graft copolymers. *Carbohydrate Research*, 341, 2851-2857.
- Kirby, B.J., Hasselbrink, E.F., 2004. Zeta potential of microfluidic substrates. *Electrophoresis*, 25, 203-213.
- Khor, E., Whey, J., Hee, L., 1996. Interaction of chitosan with polypyrrole in the formation of hybrid biomaterials. *Carbohydrate Polymers*, 26, 183-187.
- Klingenberg, D.J., Zukoski, C.F., 1990. Studies on the steady-shear behaviour of electrorheological suspensions. *Langmuir*, 6, 15-24.
- Ko, Y.G., Sung, B.H., Choi, U.S., 2007. Electrorheological properties of aminated chitosans. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 305, 120-125.
- Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H., Kurauchi, T., 1995. Electro-rheological properties of suspension of carbonaceous particles. *Journal of Material Science Letters*, 14, 623-625.
- Korkmaz E., 2008. Eskişehir yöresi sepiyolitinin zeta potansiyelinin tayini. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Kurita, K., 2001. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Progress In Polymer Science*, 26, 1921-1971.
- Kutanis, S., Karakışla, M., Akbulut, U., Sacak, M., 2006. The Conductive Polyaniline/Poly(ethylene terephthalate) Composite Fabrics. *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, 38, 609-614.
- Lee, J.M., Lee, S.J., Jung, J.Y., 2008. Fabrication of nanostructured polythiophene nanoparticles in aqueous dispersion. *Current Applied Physics*, 8, 659-663.

- Lengalova, A., Pavlinec, V., Saha, P., Stejskal, P., Kitano, T., Quadrat, O., 2003a. The effect of dielectric properties on the electrorheology of suspensions of silica particles coated with polyaniline. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 321, 411-424.
- Lengalova, A., Pavlinec, V., Saha, P., Quadrat, O., Stejskal, J., 2003b. The effect of dispersed particle size and shape on the electrorheological behaviour of suspensions. *Colloids and Surfaces*, 227, 1-8.
- Li, H., Yunling, J., Shuzhen, M., Fuhui, L., 2007. Synthesis and electrorheological property of chitosan phosphate and its rare earth complex. *Journal of Rare Earths*, 25, 15-19.
- Li, W.H., Du, H., Chen, G., Yeo, S.H., 2002. Experimental investigation of creep and recovery behaviors of magnetorheological fluids. *Materials Science and Engineering A*, 333, 368-376.
- Liqin, X., Xiaopeng, Z., 2006. Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 131-140.
- Liua, Y.D., Fang, F.F., Choia, H.J., Seo, Y., 2011. Fabrication of semiconducting polyaniline/nano-silica nanocomposite particles and their enhanced electrorheological and dielectric characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 381, 17-22.
- Lu, J., Zhao, X., 2002. Electrorheological properties of a polyaniline/montmorillonite clay nanocomposite suspension. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 2603-2605.
- Lu, X.X., Qin, S.Y., Zhou, Z.Y., Yam, V.W.W., 2003. Synthesis, structure, and ion-binding studies of cobalt(II) complexes with aza-crown substituted salicylaldehyde Schiff base ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 346, 49-56.
- Macdiarmid, A.G., 2001. Nobel Lecture: Synthetic metals: A novel role for organic polymers. *Rev. Mod. Phys.*, 73, 701-712.
- Makela, K.K., 1999. *Characterisation And Performance of Electrorheological Fluids Based On Pine Oils*. VTT Publications, Finland, 15.
- Marcasuzaa P., Reynaud, S., Ehrenfeld, F., Khoukh, A., Desbrieres, J., 2010. Chitosan-graft-polyaniline based hydrogels: elaboration and properties. *Biomacromolecules*, 11, 1684-1691.
- Mcquade, D.T., Pullen, A.E., Swager, T.M., 2000. Conjugated Polymer-Based Sensory Materials. *Chemical Reviews*, 100, 2537-2574.
- Menard, K.P., 1999. *Dynamic mechanical analysis; a practical introduction*. Boca Raton, 3, 39.
- Mir, S., Yasin, T., Halley, P.J., Siddiqi, H.M., Nicholson, T., 2011. Thermal, rheological, mechanical and morphological behavior of HDPE/chitosan blend. *Carbohydrate Polymers*, 83, 414-421.

- Mo Z., Zhao Z., Chen, G., Niu, H., 2009. Heterogeneous preparation of cellulose-polyaniline H.conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. *Carbohydrate polymers*, 75, 660-664.
- Mokreva, P., Tsocheva, D., Ivanova, G., Terlemezyan, L., 2005. Copolymers of aniline and o-methoxyaniline: Synthesis and characterization, *Journal of applied Polymer Science*, 98, 1822-1828.
- Morris G. A., Jonathan C., Alan S., Gary G.A., Stephen E.H., 2011. The effect of prolonged storage at different temperatures on the particle size distribution of tripolyphosphate (TPP) - chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 84, 1430-1434.
- Murugan, R., Kumar. T.S., Yang, F., Ramakrishna, S., 2005. Hydroxyl carbonateapatite hybrid bone composites using carbohydrate polymer. *J. Compos. Mater.*, 39, 1159-1167.
- Nie, G., Han, X., Hou, J., Zhang, S., 2007. Low-potential electrochemical polymerization of 5-fluoroindole and characterization of its polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 604, 125-132.
- Olphen, V., 1992. Particle associations in clay suspensions and their rheological implications, in clay-water interface and its rheological implications, CMS Workshop Lectures, 4, 192-200, USA.
- Otsubo, Y., Edamura, K., 1999. Electric effects on the rheology of insulating oils in electrodes with flocked fabric. *Rheologica Acta*, 38, 137-144.
- Otsubo, Y., Edamura, K., 1994. Creep behaviour of electrorheological fluids. *Journal of Rheology*, 38 (6), 1721-1733.
- Pengju, L., Yuezheng, B., Yongqiang L., Ru, Chen, Xuan, W., Baoyan, Z., 2009. Studies on graft copolymerization of chitosan with acrylonitrile by the redox system. *Polymer*, 50, 5675-5680.
- Petersson, L., Oksman, K., 2006. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composites Science and Technology*, 66, 2187-2188.
- Ramaprasad A.T., Rao, V., Sanjeev, G., Ramanani, S.P., Sabharwal, S., 2009. Grafting of polyaniline onto the radiation crosslinked chitosan. *Synthetic metals*, 159, 1983-1990.
- Reghan J., Saville D., Russel W., 2003. Electrophoresis of spherical polymer-coated colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258, 56-74.
- Saçak, M., 2006. *Polimer kimyası*. Gazi büro kitabevi, ISBN No:975- 8640-27-5, Ankara.
- Sahin, D., Sari, B., Unal, H.I., 2002. An investigation of some parameters on electrorheological properties of polypyrrole suspensions. *Turk Journal of Chemistry*, 26, 113-124.
- Sankir, N.D., Sankir, M., Parlak, M., 2009. Electrical properties and photoconductivity of polyaniline/sulfonated poly(arylene ether sulfone) composite films, *Appl Phys A*, 95, 589-594.

- Santander-Ortega, M.J., Peula-García, J.M., Goycoolea, F.M., Ortega-Vinuesa, J.L., 2011. Chitosan nanocapsules: Effect of chitosan molecular weight and acetylation degree on electrokinetic behaviour and colloidal stability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82, 571-580.
- Saravanan, C., Shekhar, R.C., Palaniappan, S., 2006. Synthesis of polypyrrole using benzoyl peroxide as a novel oxidizing agent. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, 342-348.
- Sarı, B., 1998. Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, bazı kompozitlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sengupta, P.P.S., Barik, S., Adhikari, B., 2006. Polyaniline as a Gas-Sensor Material,” *Materials and Manufacturing Processes. Materials and Manufacturing Processes*, 21, 263-270.
- Schmidt, V., Domenech, S.C., Soldi, M.S., Pinheiro, E.A., Soldi, V., 2004. Thermal stability of polyaniline/ethylene propylene diene rubber blends prepared by solvent casting. *Polymer Degradation And Stability*, 83, 519-527.
- Sharma, B.G., Basu, S., Sharma, M.M., 1996. Characterization of adsorbed ionic surfactants on a mica substrate. *Langmuir*, 12, 6506-6512.
- Shrikawa, H., Macdiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., 1977. Synthesis of electrically conducting polymers: Halogen derivatives of polyacetylene. *Journal of Chemical Society and Chemical Communication*, 16, 578-580.
- Shuizhu, W., Jiarui, S., 1996. Electrorheological Properties of Chitin Suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 60 (12), 2159-2164.
- Singh, V., Tiwari A., Singh, S.P., Shukla P.K., Sanghi, R., 2006. co-polymerization of methylmethacrylate on to galactomannans using $K_2S_2O_8$ /ascorbic acid redox system. *Reactive and Functional Polymer*, 66, 1306-1318.
- Singh, V., Tiwari A., Tripathi, D.N., Sanghi, R., 2004. Grafting of polyacrylonitrile on to guar gum under microwave irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 1569-1575.
- Singla, A.K., Chawla, M., 2001. Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects-an update. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 53, 1047-1067.
- Somani, P.R., 2002. Synthesis and characterization of polyaniline dispersions. *Materials Chemistry and Physics*, 77, 81-85.
- Stangroom, J. E., GB Patent, 2119392 (1983).
- Stejskal, J., 2001. Colloidal dispersions of conducting polymers, *J. Polym. Mater.*, 18, 225-258.
- Stejskal, J., Gilbert, R.G., 2002. Polyaniline, preparation of conducting polymer. *Pure and Applied Chemistry*, 74, 857-867.
- Sudha, J.D., Sasikala, T.S., 2007. Studies on the formation of self-assembled nano/microstructured polyaniline/clay nanocomposite (PANICN) using 3-pentadecyl phenyl phosphoric acid (PDPPA) as a novel intercalating agent cum dopant. *Polymer*, 48, 338-347.

- Sun, T., Xu, P., Liu, Q., Xue, J., Xie, W., 2003a. Graft copolymerization of methacrylic acid onto carboxymethyl chitosan, *European Polymer Journal*, 39, 189-192.
- Sun, S., Yue, Y., Huang, X., Meng, D., 2003b. Protein adsorption on blood-contact membranes, *Journal of Membrane Science*, 222: 3-18.
- Syed, A.A., Dinesan, M.K., 1991. Review: Polyaniline- a novel polymeric material. *Talanta*, 38 (8), 815-837.
- Tang, J., Kong, L., Zhang, J., 2008. Solvent-free oxidatively prepared polythiophene: High specific capacity as a cathode active material for lithium batteries. *Reactive and Functional Polymers*, 68, 1408-1423.
- Tekin, A.G., (2004), Perlit ve sepiyolit in modifikasyonu ve modifiye edilmiş örneklerin yüzey özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Temüz, M.M., 2003. Aşı kopolimerlerinde yapı özellik ilişkisi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- Tiwari, A., Sen, V., Dhakate, S.R., Mishra, A.P., Singh, V., 2008. Synthesis, characterization, and hopping transport properties of HCl doped conducting biopolymer-co-polyaniline zwitterion hybrids, *polym. Adv. Technol.*, 19, 909-914.
- Tiwari, A., Singh, V., 2007. Synthesis and characterization of electrical conducting chitosan-graft-polyaniline. *eXPRESS Polymer Letters*, 1, 308-317.
- Toshima, N., Hara, S., 1995. Direct synthesis of conducting polymers from monomers. *Progress In Polymer Science*, 20, 155-183.
- Ünal, H.İ., 1994. Elektoreolojik akıkanlar. Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 9 (2), 69-84.
- Varol, R., 2007. Tiyo fen sonlu bisfenol-a-diglisidileter ve pirol' ün iletken aşı kopolimerinin sentez ve karakterizasyonu. Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1-15, Niğde.
- Vasant, V.R., Hollinger R.M.A., 2004. *Drug Delivery Systems*. Second edition, CRC PRESS, 79 p, Washington.
- Verenovski, N., Andreozzi, P., La Mesa, C., 2010. *Surface and Coatings Technology*, 204, 1445-1451.
- Verwey, E.J.W., Overbeek, J.Th.G., 1943. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, New York.
- Wan, Y., Gao, J., Zhang, J., Peng, W., Qui, G., 2010. Biodegradability of conducting chitosan-g-polycaprolactone/polypyrrole conduits. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1994-2002.
- Wang W., Yu, D., Tian, F., 2008. Synthesis and characterization of a new polypyrrole based on N-vinyl pyrrole. *Synthetic Metals*, 158, 717-721.
- Whittle, M., 1989. Modelling two-phase fluids. *Physic World*, 2, 39-42.
- Winslow, W.M., 1953. Field controlled hydraulic device. U.S. Patent No: 2661596.

- Winslow, W.M., 1949. Induced fibrillation of suspensions. *Journal of Applied Physics*, 20 (12), 1137-1140.
- Winslow, W.M., 1947. U.S. Patent, 2417850.
- Xu, Y.L., Qu, W.L., Ko, J.M., 2000. Seismic responses control of frame structures using magnetorheological/electrorheological dampers. *Earthquake Engineering And Structural Dynamics*, 29 (5), 557-575.
- Xu, Y., Liang, R.F., 1991. Electrorheological properties of semiconducting polymerbased suspensions. *Journal of Rheology*, 35 (7), 1355-1373.
- Yalçinkaya, S., 2008. Poli(piról-ko-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi, karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi. Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Yavuz, A.G., Uygun, A., Bhethanabotla, V., 2009. Preparation of substituted polyaniline/chitosan composites by in situ electropolymerization and their application to glucose sensing. *Carbohydrate Polymers*, 81 (3), 712-720.
- Yavuz, M., Tilki, T., Karabacak, Ç., Erol, Ö., Ünal, H.İ., Ulutürk, M., Çabuk, M., 2010. Electrorheological behavior of biodegradable modified corn starch/corn oil suspensions. *Carbohydrate Polymers*, 79 (2), 318-324.
- Yin, J., Zhao, X., 2001. Temperature effect of rare earth-doped TiO₂ electrorheological fluids. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2063-2067.
- Yin, J.B., Zhao, X.P., 2003. 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.
- Yılmaz, K., Akgoz, A., Cabuk, M., Karaagac, H., Karabulut, O., Yavuz, M., 2011. Electrical transport, optical and thermal properties of polyaniline–pumice composites, *Materials Chemistry and Physics*, 130 (3), 956-961.
- Yükselen, Y., Kaya, A., 2003. Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 145, 155-168.
- Zhang, J., Yuan, Y., Shen, J., Lin, S., 2003. Synthesis and characterization of chitosan grafted poly(N,N-dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium) initiated by ceric (IV) ion. *European Polymer Journal*, 39 (4), 847-850.
- Zhang, X., Bai, R., 2003. Surface electric properties of polypyrrole in aqueous solutions. *Langmuir*, 19, 10703-10709.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet ÇABUK
Doğum Yeri ve Yılı : Anamur, 1981
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Askerlik : Yaptı



Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise : Bozyazı Lisesi (1995-1998)
Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi (1998-2002)
Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi (2002-2005)
Doktora : Süleyman Demirel Üniversitesi (2007-2012)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

İpliksan A.Ş./Isparta (2003-2006)
Muş Alparslan Üniversitesi (2008-...)
Süleyman Demirel Üniversitesi (2009-2012)

Yayınları (SCI ve diğer makaleler)

SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler

1. Yavuz M, Cabuk M, 2006. Electrorheological properties of pumice/silicone oil suspension, J. Mater. Sci., 42, 2132-2137.
2. Tilki, T., Yavuz, M., Karabacak, Ç., Çabuk, M., Ulutürk, M., 2010. Investigation of electrorheological properties of biodegradable modified cellulose/corn oil suspensions, Carbohydrate Research, 345, 672-679.

3. Yavuz, M., Tilki, T., Karabacak, Ç., Erol, Ö., Ünal, H.İ., Ulutürk, M., Çabuk, M., 2010. Electrorheological behavior of biodegradable modified corn starch/corn oil suspensions, Carbohydrate Polymers, 79 (2), 318-324.
4. K. Yılmaz, A. Akgoz, M. Cabuk, H. Karaagac, O. Karabulut, M. Yavuz, 2011. Electrical transport, optical and thermal properties of polyaniline/pumice composites, Materials Chemistry and Physics, 130 (3), 956-961.
5. T. Tilki, O. Karabulut, M. Yavuz, A. Kaplan, M. Cabuk, D. Takanoglu, 2012. Irradiation effects on transport properties of polyaniline and polyaniline/bentonite composite, Materials Chemistry and Physics, DOI: [10.1016/j.matchemphys.2012.05.026](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.05.026)
6. M. Cabuk, M. Yavuz, H.İ. Unal and O. Erol, 2012. Synthesis, characterization and electrorheological properties of biodegradable chitosan/bentonite composites, Clay Minerals (accepted).

Diğer dergilerde yayınlanan makaleler

1. M. Cabuk, M. Yavuz, J. Hlavac, 2011. Biyobozunur ve anti kansorejen kitosan/benzaldehit modifikasyonu ve nanokompozitinin hazırlanması, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 27 (3), 247-251.