

**POLİİNDOL/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Özlem EROL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2008
ANKARA**

Özlem EROL tarafından hazırlanan POLİİNDOL/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

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

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

Prof. Dr. Mehlika PULAT
Fizikokimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Fizikokimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Cevdet KAYNAK
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ODTÜ

Prof. Dr. Murat ŞEN
Polimer Kimyası Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Tarih 20 / 05 / 2008

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Özlem EROL

**POLİİNDOL/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Özlem EROL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2008**

ÖZET

Bu çalışmada, önce FeCl_3 yükseltgen tuzu kullanılarak poliindol (PIN) sentezlendi. İkinci aşamada montmorillonit (MMT), setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB) kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilerek organo-montmorillonit (O-MMT) hazırlandı. Daha sonra %18 O-MMT içeren PIN/O-MMT nanokompoziti sentezlendi. Hazırlanan PIN, MMT, O-MMT ve PIN/O-MMT numuneleri FTIR spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA), X-ışınları kırınımı (X-RD), element analizi, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik süseptibilite, yoğunluk, tanecik boyutu ölçümleri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları ile karakterize edildi. Karakterizasyon sonuçlarından ayrılmış (interkalate) ve dağılmış (exfoliate) yapıların birlikte mevcut olduğu PIN/O-MMT nanokompozitin başarıyla sentezlendiği anlaşıldı. Yukarıda adı geçen dört numuneden silikon yağı (SO) içerisinde bir seri derişimde (%5-25, m/m) süspansiyonlar hazırlandı. Bu süspansiyonların çökelme kararlılıkları tespit edildi. Uygulanan dış elektrik alan kuvveti altında elektoreolojik (ER) aktivite gösterdikleri tespit edildi. Süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine tanecik derişimi, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklığın etkileri araştırıldı. Ayrıca süspansiyonlara sürünme testleri uygulandı ve tersinir viskoelastik deformasyon gösterdikleri belirlendi.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : Poliindol, montmorillonit, nanokompozitler,
elektroreolojik akışkanlar
Sayfa Adedi : 131
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

**SYNTEHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTRORHEOLOGICAL
PROPERTIES OF POLYINDOLE/MONTMORILLONITE
NANOCOMPOSITE**

(M.Sc. Thesis)

Özlem EROL

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May, 2008

ABSTRACT

In this study, first polyindole (PIN) was synthesized using FeCl_3 as an oxidizing agent. Then, an organo-montmorillonite (O-MMT) was prepared from virgin montmorillonite (MMT) by cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) quaternary ammonium salt. Further, PIN/O-MMT nanocomposite was prepared with 18% O-MMT content. The samples of PIN, MMT, O-MMT and PIN/O-MMT nanocomposite were characterized by FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (X-RD), elemental analysis, conductivity, dielectric measurements, magnetic susceptibility, density, particle size measurements and scanning electron microscopy (SEM) method. Characterization results showed a successfully prepared PIN/O-MMT nanocomposite having both intercalated and exfoliated structures. A series of concentrations (5-25%, m/m) were prepared from those above mentioned materials in silicone oil (SO) and their sedimentation stabilities determined. The suspensions were subjected to an external electric field strength and electrorheological (ER) activity observed. The effects of dispersed particle concentration, shear rate, external electric field strength, frequency and temperature onto ER activities of these suspensions were investigated. Creep tests were applied to all the four suspensions and recoverable viscoelastic deformations observed.

Science Code : 201.1.117
Key Words : Polyindole, montmorillonite, nanocomposites,
electrorheological fluids
Page Numbers : 131
Supervisor : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca ortaya çıkan her türlü probleme getirmiş olduğu bakış açısı ve yaklaşımları ile bana yol gösteren, iyi bir çalışma ortamı sağlayan ve her zaman desteğini hissettiren değerli Hocam Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sayın Hocam Doç. Dr. Bekir SARI'ya ve Doç. Dr. Haşim YILMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca deneylerimde kullandığım montmorilloniti temin eden Yrd. Doç. Dr. Mustafa YAVUZ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım, numunelerin öğütme işlemleri ve tanecik boyutu ölçümleri için Dr. Levent URTEKİN'e (G.Ü. MMF), dielektrik ölçümleri için Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL'a, SEM ölçümleri için Prof. Dr. Zekiye SULUDERE, Uzman Yusuf ERDEMİR (Biyoloji Bl.) ve Prof. Dr. Süleyman TEKELİ'ye (G.Ü. TEF), termal analizler için Doç. Dr. Ayşegül GÖK (S.D.Ü. FEF) ve Dr. Massimo BAIARDO'ya (TA Instruments), X-RD ölçümleri için Dr. M. Kemal ÖZTÜRK (MTA) ve Dr. Adem TATAROĞLU'na (Fizik Bl. Yarı İletken İleri Malzemeler Lab.), ICP analizleri için Uzman Ferhat ŞAHİN'e ve çalışmalarımda gerekli analizler için yardımlarından dolayı kimya bölümü uzmanlarına ve kimya bölümüne teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca manevi desteklerini benden esirgemeyen arkadaşlarım Nur TAN, Özge YENER ve Sezen DEMİRCİ'ye teşekkür ederim.

Ve her ne kadar yanımda olmasalar da çalışmalarım sırasında bana büyük moral ve güç veren kıymetli kardeşlerim Öznur ve Damla'ya; her türlü fedakarlığı gösteren sevgili babam ve anneme en derin şükranlarımı sunarım.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca TÜBİTAK'a sağlamış olduğu BİDEB bursundan dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xvii
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi	3
2.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması.....	4
2.3. Poliindol	5
2.3.1. Sentezi.....	6
2.3.2. Uygulama Alanları	7
2.4. Nanokompozitler	7
2.5. Polimer tabakalı silikat nanokompozitler.....	9
2.5.1. Killer	10
2.5.2. Montmorillonit	12
2.5.3. Montmorillonitin modifikasyonu	15
2.5.4. Polimer tabakalı silikat nanokompozitlerin sentezi.....	16

	Sayfa
2.5. Elektroeoloji	21
2.5.1. ERA’larda yapı oluşumu.....	22
2.5.2. Elektroeolojik Akışkanların Reolojisi	24
2.5.3. ER etki üzerine etki eden önemli parametreler	25
2.5.4. ER akışkanların endüstriyel kullanım alanları	30
2.5.5. Sürünme testleri.....	30
2.6. Polimer/kil nanokompozitlerin ER’si ile ilgili yapılan çalışmalar	32
3. DENEYSEL KISIM.....	36
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler	37
3.2.1. Vakum etüvü	37
3.2.2. Dijital kumpas	37
3.2.3. Dört nokta iletkenlik ölçer	37
3.2.4. Yoğunluk ölçümleri	39
3.2.5. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)	39
3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı	39
3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	39
3.2.8. Element analizi	39
3.2.9. X-ışını kırınımı cihazı	40
3.2.10. Öğütme işlemi	40
3.2.11. Tanecik boyutu ölçümleri	40
3.2.12. Dielektrik sabiti tayini	41
3.2.13. Gouy terazisi	41

	Sayfa
3.2.14. Çözünürlük testi.....	42
3.2.14. Süspansiyon hazırlanması	43
3.2.15. Çökelme kararlılığı	44
3.2.16. Akış ölçümleri	44
3.2.17. Elektroreometre ile yapılan ölçümler	44
3.3. Poliindol (PIN) Sentezi	45
3.4. MMT'nin Modifiye Edilmesi	47
3.5. PIN/O-MMT Nanokompozitin Sentezi	47
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	50
4.1 FTIR Analizi.....	50
4.1.1. MMT ve O-MMT'nin FTIR analizi sonuçları	50
4.1.2. PIN'in FTIR analizi sonuçları.....	51
4.1.3. PIN/O-MMT nanokompozitin FTIR analizi sonuçları	53
4.2. PIN'in Polimerleşme Mekanizması	55
4.3. Termal Analiz Sonuçları.....	62
4.3.1.MMT'nin termal analiz sonuçları.....	62
4.3.2. O-MMT'nin termal analiz sonuçları.....	64
4.3.3. PIN'in termal analiz sonuçları.....	65
4.3.4. PIN/O-MMT'in termal analiz sonuçları	65
4.4. X-RD Analizi Sonuçları	66
4.5. Element Analizi Sonuçları.....	71
4.5.1. MMT'nin element analizi sonuçları	71
4.5.2. O-MMT'nin element analizi sonuçları	71

Sayfa

4.5.3. PIN'in element analizi sonuçları	72
4.5.4. PIN/O-MMT'in element analizi sonuçları.....	72
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları	72
4.7. PIN ve PIN/O-MMT Nanokompozitin Verim, İletkenlik, Manyetik Süseptibilite ve Yoğunluk Ölçümü Sonuçları	75
4.8. Dielektrik Sabiti Ölçümü Sonuçları	77
4.9. Tanecik Boyutu Ölçümü Sonuçları.....	79
4.10. Süspansiyonların Kolloidal Kararlılıkları.....	81
4.11. Elektoreolojik Ölçümler	86
4.11.1. Paralel Levha Elektrotlar ile Yapılan Akış Ölçümleri.....	86
4.11.2. Elektreometre ile Yapılan Elektoreolojik Ölçümler	91
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	108
KAYNAKLAR.....	112
EKLER.....	125
EK-1 MMT'nin TGA eğrisi	126
EK-2 O-MMT'nin TGA eğrisi	127
EK-3 PIN'in TGA eğrisi	128
EK-4 PIN/O-MMT'in TGA eğrisi.....	129
EK-5 MMT'nin X-RD deseni ($2\theta = 2-70^\circ$).....	130
ÖZGEÇMİŞ.....	131

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri	3
Şekil 2.2. Poliasetilende doping işlemiyle polaron ve bipolaron oluşumu	5
Şekil 2.3. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi	7
Şekil 2.4. (a) Silika tetrahedronu, (b) Silika tabakası	10
Şekil 2.5. (a) Alümina oktahedronu, (b) Alümina tabakası	11
Şekil 2.6. MMT'nin 2:1 yapısı	13
Şekil 2.7. MMT'de tabakalar arasında katyon değişim prosesinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.8. Alkil amonyum iyonlarının kil tabakaları arasında bulunma şekilleri	16
Şekil 2.9. Yerinde polimerleşme yönteminin şematik gösterimi	17
Şekil 2.10. Çözültiden polimerin interkalasyonu yönteminin şematik gösterimi	18
Şekil 2.11. Eriyik interkalasyon yönteminin şematik gösterimi	19
Şekil 2.12. Tabakalı silikat ve polimerin etkileşimiyle meydana gelen farklı çeşit kompozitlerin şematik gösterimi	19
Şekil 2.13. Çeşitli tipte nanokompozit yapılar için beklenen X-RD desenlerinin şematik gösterimi	20
Şekil 2.14. (a) İki paralel elektrot arasında E uygulanması ile ERA'da meydana gelen mikroyapısal değişimin şematik gösterimi, (b) oksitlenmiş poliakrilonitril/SO sisteminin mikroyapısı	23
Şekil 2.15. Viskozite olayı	24
Şekil 2.16. İki paralel plaka arasındaki ERA'ya kayma hızı uygulandığında ERA'da gözlenen yapı değişimi	27
Şekil 2.17. Lineer viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerilimin zamanla değişimi	30

Şekil	Sayfa
Şekil 2.18. Lineer olmayan viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerininin zamanla değişimi	32
Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü.....	38
Şekil 3.2. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökmenin şematik gösterimi	44
Şekil 3.3. PIN sentezi akış diyagramı	46
Şekil 3.4. MMT'nin modifikasyonu ve nanokompozit sentezi akış diyagramı	49
Şekil 4.1. (a) O-MMT'nin FTIR spektrumu, (b) MMT'nin FTIR spektrumu	50
Şekil 4.2. (a) İndol, (b) PIN'in FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.3. PIN için önerilen olası yapılar	53
Şekil 4.4. (a) PIN'in FTIR spektrumu, (b) O-MMT'nin FTIR spektrumu, (c) PIN/O-MMT'in FTIR spektrumu	54
Şekil 4.5. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması	57
Şekil 4.6. PIN'in 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal monomer yolu ile polimerleşme mekanizması	60
Şekil 4.13a. MMT'de tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı	80
Şekil 4.13b. O-MMT'de tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı.....	80
Şekil 4.13c. PIN'de tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı	81
Şekil 4.13d. PIN/O-MMT'de tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı	81
Şekil 4.14. Kolloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi	83
Şekil 4.15a. PIN/SO süspansiyonunda kolloidal kararlılığa derişimin etkisi	84
Şekil 4.15b. MMT/SO süspansiyonunda kolloidal kararlılığa derişimin etkisi	84
Şekil 4.15c. O-MMT/SO süspansiyonunda kolloidal kararlılığa derişimin etkisi	85

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15d. PIN/O-MMT/SO süspansiyonunda koloidal kararlılığa derişimin etkisi.....	85
Şekil 4.16. Paralel plaka levha elektrotlar arasında ER akışkanın durumu	86
Şekil 4.18a. PIN/SO süspansiyonlarının akış süresinin elektrik alan kuvveti ile değişimi.....	89
Şekil 4.18b. MMT/SO süspansiyonlarının akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi	89
Şekil 4.18c. O-MMT/SO süspansiyonlarının akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi	90
Şekil 4.18d. PIN/O-MMT/SO süspansiyonlarının akış sürelerini elektrik alan kuvveti ile değişimi	90
Şekil 4.19. PIN/SO, PIN/O-MMT/SO, MMT/SO, O-MMT/SO süspansiyonları için viskozite üzerine derişimin etkisi	91
Şekil 4.20. PIN/SO, PIN/O-MMT/SO, MMT/SO, O-MMT/SO süspansiyonları için kayma gerilimi üzerine derişimin etkisi.....	93
Şekil 4.21. PIN, PIN/O-MMT, MMT, O-MMT süspansiyonları için viskozite üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi.....	95
Şekil 4.23. PIN/SO, PIN/O-MMT/SO, MMT/SO, O-MMT/SO süspansiyonları için viskoz kuvvetler üzerine derişimin etkisi.....	97
Şekil 4.24a. PIN/SO süspansiyonunda viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi	99
Şekil 4.24b. MMT/SO süspansiyonunda viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi	99
Şekil 4.24c. O-MMT/SO süspansiyonunda viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi	100
Şekil 4.24d. PIN/O-MMT/SO süspansiyonunda viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi	100
Şekil 4.25. PIN/SO, PIN/O-MMT/SO, MMT/SO, O-MMT/SO süspansiyonları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi	102
Şekil 4.26. Süspansiyonların elastik modüllerinin frekans ile değişimi	103

Şekil	Sayfa
Şekil 4.27a. PIN/SO için gerinimin zaman ile değişimi	104
Şekil 4.27b. MMT/SO için gerinimin zaman ile değişimi	105
Şekil 4.27c. O-MMT/SO için gerinimin zaman ile değişimi	105
Şekil 4.27d. PIN/O-MMT/SO için gerinimin zaman ile değişimi.....	106

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Üç çeşit kil mineralinin kristalin yapıları, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	12
Çizelge 3.1. İndol, poliindol ve PIN/O-MMT nanokompozitinin çözünürlükleri.....	43
Çizelge 4.1. MMT ve O-MMT'nin FTIR spektrum verileri	51
Çizelge 4.2. PIN'in FTIR spektrum verileri.....	52
Çizelge 4.3. PIN/O-MMT' in FTIR spektrum verileri	53
Çizelge 4.4. MMT, O-MMT, PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitin termogravimetrik analiz sonuçları.....	66
Çizelge 4.5. MMT'nin element analizi sonuçları	71
Çizelge 4.6. O-MMT'nin CHN element analizi sonuçları.....	71
Çizelge 4.7. PIN'in element analizi sonuçları.....	72
Çizelge 4.8. PIN/O-MMT'in element analizi sonuçları.....	72
Çizelge 4.9. PIN ve PIN/O-MMT'in %verim, iletkenlik, manyetik süseptibilite ve yoğunluk değerleri.....	75
Çizelge 4.10. Numunelerin tanecik büyüklükleri.....	79
Çizelge 4.11. Numunelerin yoğunluk, tanecik boyutu ve ÇKO verileri.....	82
Çizelge 4.12. Süspansiyonların paralel levha elektrotlar arasından akış süreleri.....	87
Çizelge 4.13. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu % geri kazanılan gerinim sonuçları	107

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1a. PIN'in SEM mikrografı	73
Resim 4.1b. MMT'nin SEM mikrografı	74
Resim 4.1c. PIN/O-MMT'in SEM mikrografı.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

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

Kısaltmalar	Açıklama
CTMA	Setiltrimetilamonyum iyonu
CTMAB	Setiltrimetilamonyum bromür
ÇKO	Çökelme kararlılığı oranı
DBSA	Dodesilbensensülfonik asit
DLS	Dinamik ışık saçılımı spektrometresi
DMF	Dimetilformamit
E	Elektrik alan kuvveti
E_t	Eşik enerjisi
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
ER	Elektroreoloji
ERA	Elektroreolojik akışkanlar
MMT	Montmorillonit
O-MMT	Organo-montmorillonit
PAn	Polianilin
PIN	Poliindol
PPP	Poli(para-fenilen)
PPy	Polipirol
PAn	Polianilin
PVA	Poli(vinil alkol)
QAI	Kuaterner amonyum iyonu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SO	Silikon Yağı
T	Sıcaklık
TEM	Geçirmeli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
X-RD	X-ışınları difraktometresi

GİRİŞ

Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile birlikte polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra iletkenlik özelliklerinin de önemli duruma gelmesi ile polimerlerin iletken olabilme özellikleri araştırılmış ve anilin, pirol, tiyofen, indol, inden gibi konjuge π bağlarına sahip maddelerden iletken polimerler sentezlenmiştir. İletken polimerler arasında poliindol (PIN), iyi termal kararlılığı, yüksek redoks aktivitesi ve kimyasal kararlılık gibi bazı avantajları nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir [1]. PIN elektronik, elektrokataliz ve pillerde anot materyali, korozyon önleyici kaplama ve farmokoloji gibi çeşitli alanlardaki uygulamalar için iyi bir aday olabilir.

İletken polimerlerin kompozit, blend ve kopolimerlerinin hazırlanması ile zayıf olan mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bunun yanında polimerlerin mekanik davranışları, kullanım alanlarının belirlenmesi ve işleme sonrası ortaya çıkabilecek sorunları anlama açısından önem arz etmektedir.

Polimerlerin kullanım alanlarının giderek artmasıyla özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve nano ölçekteki katkıların özellikleri geliştirdiğinin bulunmasıyla birlikte hangi katkı malzemelerin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlamıştır. Endüstriyel alanda gelişmekte olan gözde yapı kompozitler, nanoteknolojinin gelişmesinde en çok faydalanılacak olan yapıların başında gelmektedir.

Nanokompozitler polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıkların en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit sınıfıdır. Organik ve inorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel alanda araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır [2].

Kil mineralleri küçük tanecik boyutu ve interkalasyon özelliklerinden dolayı nanokompozitlerde ve polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Bunlardan montmorillonit (MMT) yaygın olarak bulunması, ucuzluğu, nano boyutta tabakalı yapıya sahip olması, kimyasal ve mekanik dayanımının yüksek olması

nedeniyle nanokompozit malzeme hazırlamada tercih edilmektedir. MMT, doğal olarak hidrofilik olması ve çoğu polimer ile uyumsuzluk göstermesi nedeniyle iyon değişim prosesine tabi tutularak tabakaları arası modifiye edilerek (genelde alkil amonyum tuzları ile) organofilik hale getirilir. Modifikasyon hidrofobikliğin artırılması yanında MMT tabakaları arasını da genişleterek organik monomerin adsorpsiyonunu olanaklı kılar [3].

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 titreşim sönümleyici olarak elektrik ve mekanik ara birimlerde kullanılabilirler [4].

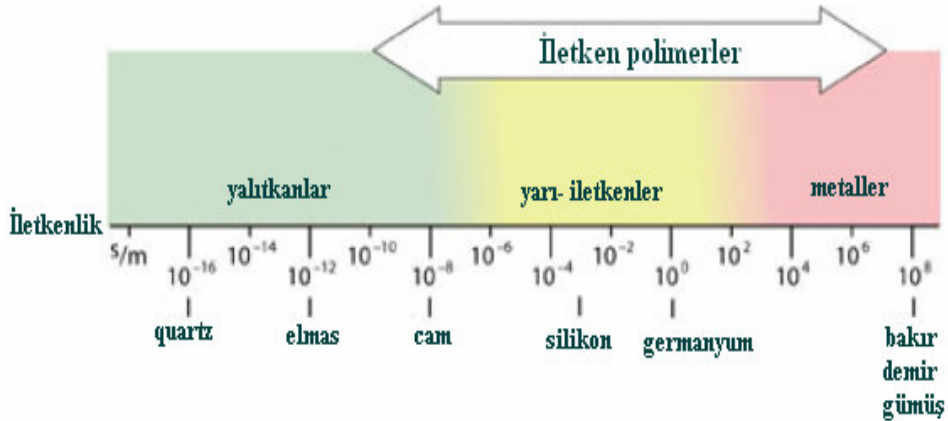
Bu çalışmada, ER özellikleri üstün bir malzeme hazırlamak amacıyla PIN ve organik olarak modifiye edilmiş MMT (O-MMT)'nin üstün özellikleri bir araya getirilerek nanokompozit sentezi amaçlandı. Bu amaçla önce $FeCl_3$ yükseltgen tuzu kullanılarak kimyasal yöntemle PIN sentezlendi. Sonra MMT, setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB) ile modifiye edilerek O-MMT hazırlandı. Daha sonra yerinde polimerleşme yöntemi ile %18 O-MMT içeren PIN/O-MMT nanokompoziti sentezlendi. Hazırlanan PIN, MMT, O-MMT ve PIN/O-MMT numuneleri çeşitli yöntemlerle karakterize edildi. Bu numunelerden silikon yağı (SO) ile hazırlanan süspansiyonların çökelme kararlılıkları tespit edildi ve ER aktiviteleri üzerine tanecik derişimi, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklığın etkileri araştırıldı. Ayrıca süspansiyonlara sürünme testleri uygulanarak zaman içerisinde gösterdikleri deformasyonlar incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi

Polimerler ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi olan malzemeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Yalıtkan özellikteki bir polimerle karbon siyahı veya bir metal tozu karışımından bir kompozit hazırlanırsa malzemenin direncinin azaldığı görülür. Bu durumda iletkenlik dolgu maddesi üzerinden gerçekleşir ve polimer sadece destek malzemesi gibi davranır.

Günümüzde bazı polimerlerin metaller ile yalıtkanlar arasında iletkenlik özelliğine sahip oldukları bilinmektedir. İletken polimerler olarak adlandırılan bu polimerler elektroaktif olup ana zincirinde doymamış konjuge bağlar içeren polimerik malzemelerdir [4]. Polikonjuge polimerler normal hallerinde elektriği iletmezler. Ancak yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilebilir [6]. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ aralığında değişmektedir [7]. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi iletken polimerlerin iletkenlikleri geniş bir aralığa yayılır.



Şekil 2.1 Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri [8]

Genel olarak konjuge elektronik yapı içeren iletken polimerler üç ana grupta sınıflandırılır: aromatik hidrokarbonlar (örneğin, polianilin), heterosiklik yapılar (örneğin, politiyofen ve polipirol) ve alifatik hidrokarbonlar (örneğin, poliasetilen) [9].

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.

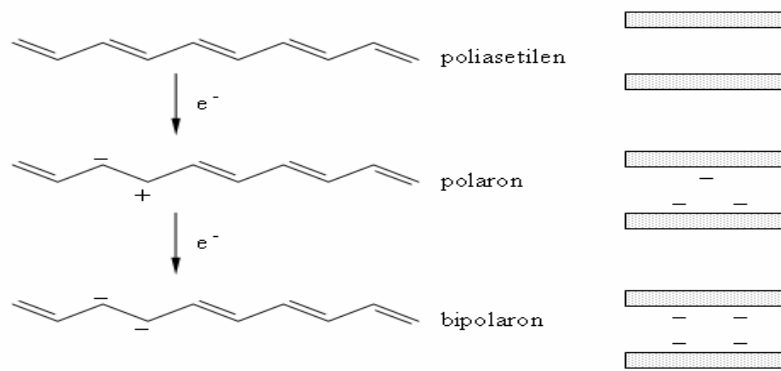
2.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

Katılardaki elektriksel iletkenlik band teorisi ile açıklanırken, iletken polimerlerin iletkenliği polaron, bipolaron, soliton oluşumları ve atlama (hopping) olayları ile açıklanmaktadır.

Polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan konjuge çift bağlar gibi uygun bölgelerin bulunması gerekir. Ancak yüksek düzeyde iletkenlik için konjugasyon yeterli değildir ve polimere uygun bir yöntemle elektron verilmesi ya da elektron uzaklaştırılması anlamına gelen *doplama* işleminin uygulanması gerekir. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar, ya güçlü indirgen ya da güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler [10].

Doping işleminde polimere verilen elektron, iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir. Bu şekilde oluşan yeni enerji seviyesi, yükün taşınmasını kolaylaştırır. Polimere doping yoluyla verilen elektron, Şekil 2.2'de görüldüğü gibi *polaron* olarak adlandırılan bir radikal anyon oluşmasını sağlar. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde, π bağının iki elektronu ile birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarona verilmesiyle *bipolaron* olarak adlandırılan dianyon oluşur. Her iki yapıda da band

aralığına yerleşmiş olan elektronlar kolaylıkla iletkenlik bandına geçerek elektriksel iletkenliği sağlar. Polaron ve bipolaronların polimer zinciri boyunca hareketleri de iletkenliğe yardımcı olur.



Şekil 2.2. Poliasetilende doping işlemiyle polaron ve bipolaron oluşumu

2.3. Poliindol

İletken polimerler arasında PIN, iyi termal kararlılığı, yüksek redoks aktivitesi ve kimyasal kararlılığı gibi bazı avantajları nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir [1]. PIN elektronik, elektrokataliz ve bataryalarda anot materyali, korozyon önleyici kaplama ve farmakoloji gibi çeşitli alanlardaki uygulamalar için iyi bir aday olabilir.

Polipirol (PPy), iyi elektriksel iletkenlik, çevresel kararlılık, kolay yüzey filmi oluşturması gibi avantajlara sahiptir. Diğer taraftan, poli(para-fenilen) (PPP)'in termal kararlılığı iyidir. İndol hem pirol halkası hem de benzen halkası içermektedir. Bu nedenle PIN hem PPy'nin hem de PPP'nin özelliklerine sahip olabilir [11].

Yalıtkan konumda iken bakır renginde olan PIN, yükseltgendiğinde koyu yeşile doğru renk değişimi gösterir. PIN'in elektriksel iletkenliği karşıt iyonla bağlı olarak $0,1-1 \text{ Sm}^{-1}$ aralığında değişmektedir [12].

Literatürde PIN ve türevleri üzerine çalışmalar mevcuttur. Her ne kadar kapalı yapısı PPy ve polianilin (PAn) gibi benzerlik gösterse de daha az çalışılmıştır. Ayrıca PPy ve PAn'a nazaran PIN'in elektriksel iletkenliğinin daha düşük olduğu fakat termal

kararlılığının PPy ve PAn'a nazaran daha iyi olduğu ve yavaş bozunma hızı gösterdiği rapor edilmiştir [13].

Kimyasal yükseltgenme ya da elektropolimerleşme ile sentezlenen PIN mikron boyutta küresel morfolojiye sahiptir [14]. Ancak toz haldeyken mekanik özellikleri iyi değildir.

2.3.1. Sentezi

PIN ve türevlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu ile ilgili çalışmalara bakıldığında indol ve türevlerinin kimyasal [15, 16] ve çoğunlukla elektrokimyasal yöntemle sentezlendiği [1, 11, 17, 18] görülmektedir. Bunların yanında son zamanlarda literatürde emülsiyon ve yüzeyler arası polimerleşme ile de PIN sentezlendiği mekanizmasıyla birlikte rapor edilmiştir [19, 20].

Kimyasal Polimerleşme

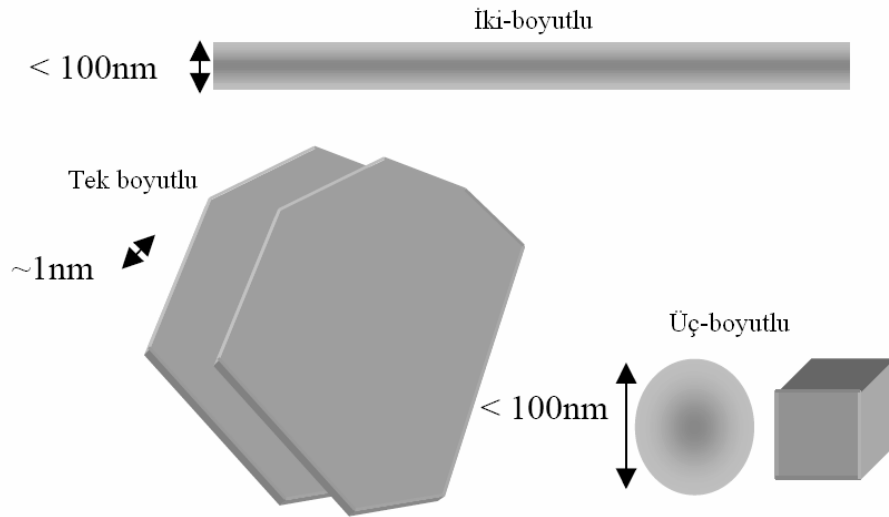
Kimyasal polimerleşme yöntemi ile iletken polimer sentezinde monomer uygun bir çözücünde çözülüp bir yükseltgen, indirgen madde veya katalizör varlığında polimerleştirilir. Genellikle yükseltgeyici veya indirgeyici madde olarak asit, baz ya da tuz kullanılır. Bu yöntemde uygun dopant veya katalizör kullanılması ve polimerleşme sırasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi önemlidir. Kimyasal polimerleşme; tepkime sıcaklığı, tepkime süresi, yükseltgeyici cinsi ve derişimi ve çözücü cinsinden etkilenebilir. Kuvvetli yükseltgeyiciler, tepkime boyunca oluşan polimeri yükseltgeyerek dimer ve oligomere bozundurur ve düşük polimerleşme verimine neden olur [21]. İndolün polimerleşmesi katyon-radikal ara ürünleri üzerinden yürür. Çözücü molekülleri katyon radikalleri ile etkileşime girebilir ve etkileşimin kuvveti çözücünün nükleofilikliğine bağlıdır. Çözücünün nükleofilikliğinin belirli bir değerin üzerine çıktığında polimerleşme veriminin arttığı bilinmektedir [22].

2.3.2. Uygulama Alanları

İletken polimerlerle ilgili son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında, sentez ve karakterizasyondan ziyade uygulama alanlarına yönelik çalışmaların fazla olması dikkat çekicidir. İletken polimerlerin uygulama alanlarını şarj olabilen pil, diyot, transistör ve kapasitör yapımı, pH, gaz ve biyosensör üretimi, fotoelektrokimyasal hücreler, elektrokromik aletler, korozyon inhibitörleri ve elektroeolojik çalışmalar olarak sıralayabiliriz.

2.4. Nanokompozitler

Kompozitler genel olarak, iki veya daha fazla sayıda aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelerdir [23]. Nanokompozitler polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıklarının en az bir boyutunun nanometre ölçeğinde olduğu yeni bir kompozit sınıfı olarak tanımlanmaktadır. Organik ve inorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır [2].



Şekil 2.3. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi [24]

Nanokompozitler dispers edilen taneciklerin kaç boyutta nanometrik düzeyde olmasına bağlı olarak üç çeşide ayrılabilirler. Üç boyutta nanometre seviyesinde ise eşboyutlu nanotanecikler olarak adlandırılır; yerinde (in-situ) sol-jel metodu ya da doğrudan yüzeylerinden büyüyen polimerleşme ile elde edilebilir. Buna küresel silika nanotanecikleri örnek olarak verilebilir. İki boyutta nanometre seviyesinde ve diğer boyutta daha büyük olduğu zaman uzamış yapı oluşur. Karbon nanotüpler ve selüloz fırçalar (whiskers) bu tip nanokompozitlere örnek olarak verilebilir. Bunlar kompozit malzemelerin güçlendirilmesinde nano dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Üçüncü çeşit nanokompozit ise sadece tek boyutta nano seviyededir. Bu tür nanokompozitte dolgu maddesi birkaç nm kalınlığında tabakalardan oluşan diğer taraftan yüzlerce ya da binlerce nanoboyutta olan dolgu maddesidir. Bu nanokompozitler polimer-tabakalı nanokompozitler adı altında toplanabilirler. Bu malzemeler yalnızca kristalin tabakaları arasında polimerlerin (ya da monomerin sonradan polimerleşmesi ile) interkalasyonu ile elde edilir. Polimerin özel şartlar altında interkalasyonu için geniş çeşitliliği olan hem sentetik hem de doğal kristalin dolgu maddeleri vardır. Bunlar içinde doğal kil ve tabakalı silikatlara dayananlar, kolay bulunabilmeleri ve bunların interkalasyon kimyasının uzun zamandır çalışılan bir konu olması nedeniyle yaygın olarak incelenmektedir [25].

Kojima ve ark. ilk defa nylon-kil nanokompozitlerinin, dispersiyon ile nanometre boyutunda taneciklere sahip olmalarının nanokompozitlerin mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özelliklerinin saf polimere ve mikroboyutlu kompozitlere oranla üstünlük sağladığını göstermişlerdir [26]. Nanokompozitlerin malzemeye getirdiği diğer üstünlükler de modülüsü arttırması, güçlendirmesi, ısı direncini arttırması, gaz geçirgenliğini ve yanabilirliğini azaltması olarak sıralanabilir [25]. Son yıllarda sentetik tekniklerde kaydedilen ilerleme ve malzemeleri atomik ölçekte karakterize edebilme yeteneği nano-ölçekli malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır.

Bir molekülle kil etkileşimi arasındaki ilk sistematik çalışmalar 1949'da yapılmıştır. Bower kilin DNA adsorpsiyonunu tanımlamıştır. Hatta X-RD'nin yokluğunda makromolekülün silikatın tabakaları arasına girdiğini önermişlerdir. 1960'larda Uskov oktadesilamonyum ile modifiye edilmiş MMT kili ile poli(metil metakrilat)'ın

yumuşama noktasının yükseldiğini bulmuştur. İlerleyen yıllarda Blumstein kilin tabakaları arasında vinil monomerlerinin polimerleşmesi ile tabakalar arasında polimer elde etmiştir. İki yıl sonra Greenland PVA/MMT sisteminini sulu çözeltide kilin tabakaları arasına doğrudan girdiğini göstermek için kullanmışlardır. 1975 yılında Tanihara ve Nakagawa sulu çözeltide poliakrilamit ve poli(etilen oksit)'in intekasyonu ile benzer sonuçlar elde etmişlerdir. İlk endüstriyel uygulama 1988'de Okada ve ark. tarafından Japonya'da Toyota'nın merkez laboratuvarlarında sağlanmıştır. Bu çalışmada monomerin yerinde polimerleşmesi ile nylon-6 nanokompoziti elde etmişlerdir. Şimdi bu nanokompozit ambalaj film üretimi için ve Toyota araba motorlarının ateşleme zaman ayarlayıcısı kapağı yapımında kullanılmaktadır [22].

2.5. Polimer tabakalı silikat nanokompozitler

Endüstriyel ve ekonomik aktivitelerdeki büyüme, artan kötü koşullara uygun, yeni ve düşük maliyetli malzemeleri gerektirmektedir. Polimerler performanslarını iyileştirmek için çeşitli doğal ve sentetik bileşiklerle karıştırılırlar. Dolgu olarak adlandırılan inorganik bileşikler bu amaçla kullanılırlar.

Polimer tabakalı silikat nanokompozitler filossilikat (tabakalı silikat) tabakaları arasına polimer moleküllerinin girmesiyle elde edilir [27]. Nanometre boyutlarındaki polimer/kil kompozitlere son zamanlarda olan ilgi, bir polimer matrisine ilave edilen az miktardaki kilin sağladığı fiziksel özelliklerdeki iyileşmeden kaynaklanır [28]. Polimer matrisinde yüksek yüzey alanı, yüksek kuvvet ve yüksek en/boy oranına sahip tabakalı silikatların nanoboyutta dispersiyonu ile nanokompozitler çok düşük hacim fraksiyonlarında (%1-5) tabakalı silikat içerse bile yüksek miktarda (~%50) içeren mikro kompozitlere oranla polimerik malzemenin özelliklerini daha iyi bir şekilde geliştirirler [25].

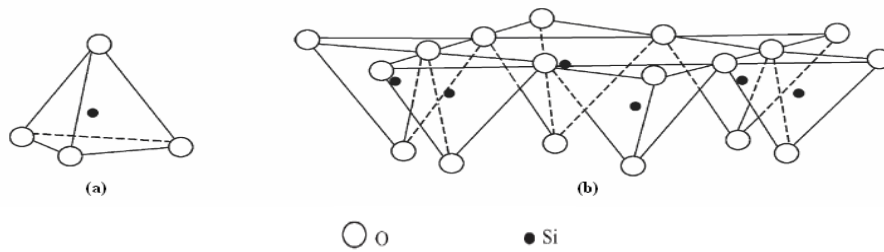
İnorganik bir nano partikül yeni nanokompozitler geliştirmek için mükemmel kuvvetlendirici ve destek verici materyaldir. Bir polimerin yapı ve özelliklerinin inorganik nanopartiküllerden büyük ölçüde farklı olduğu iyi bilinir. Örneğin polimerler düşük özgül ağırlığa, mükemmel dielektrik özelliklerine ve yüksek

dayanıklılığa sahipken inorganik nanopartiküller daha büyük sertliğe, daha üstün bir ısı dayanımına ve yüksek yüzey bağlanma enerjisine sahiptir. Bundan dolayı, polimer ve inorganik taneciklerin birleştirilmesiyle kapsamlı mükemmel özelliklere sahip yeni nanokompozitlerin elde edilmesi mümkündür [29].

2.5.1. Killer

Kil mineralleri, sulu silikatlar veya alüminyum silikatlarıdır. Bu mineraller toprakların, sedimentlerin ve kayaların koloidal fraksiyonunu oluşturmaktadırlar. Killer adsorplama, plastiklik, kation değiştirme ve düşük poroziteye sahip olabilmeye gibi özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar [30].

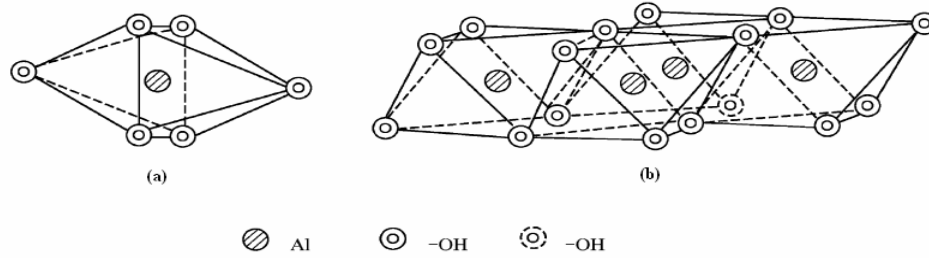
Killer, kil mineralleri, kil dışı mineraller ve az da olsa hayvansal ya da bitkisel artıklardan oluşan organik maddeler içeren mineral karışımlardır. Kil minerallerine örnek olarak, kaolinit, montmorillonit, klorit, sepiyolit ve attapulgit verilebilirken; kil dışı minerallere kuartz, kalsit, magnezit, dolomit ve jips örnek olarak verilebilir [31, 32]. İçerdiği kil mineralinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı kilin kalitesini belirler. Killer jeolojik oluşumlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve kullanım alanlarına göre farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Kil mineralleri tetrahedron ve oktahedron olmak üzere farklı iki yapı taşından oluşmaktadır.



Şekil 2.4. (a) Silika tetrahedronu, (b) Silika tabakası [33]

Silikat tabakalı kil mineralleri bir tetrahedral silika tabakası ile bir oktahedral alümina tabakasından oluşan 1:1; iki tetrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabakadan oluşan 2:1; veya 2:1 tabakaları arasında bir metal hidroksit tabakasının bulunduğu 2:1:1 yapısında olabilir. Tetrahedron yapıtaşının merkezinde Şekil

2.4a’da görüldüğü gibi Si atomu, köşelerinde ise dört tane O atomu bulunur. Tetrahedronların tabanları aynı düzlemde kalmak koşulu ile köşelerinden O köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden oluşan yapı tetrahedron katmanını ya da silika tabakasını oluşturur.



Şekil 2.5. (a) Alümina oktahedronu, (b) Alümina tabakası [33]

Oktahedron yapıtaşının merkezinde Al, Fe ya da Mg iyonları ve köşelerinde altı hidroksil iyonu bulunur (Şekil 2.5a). Oktahedral tabaka ise her bir O atomunun üç oktahedral birim hücre tarafından paylaşıldığı fakat iki oktahedral birim hücrenin sadece komşu iki O atomunu paylaştığı $Al(OH)_6^{-4}$ veya $Al(OH)_6^{-3}$ gibi oktahedral birim hücreden meydana gelmiştir (Şekil 2.5b) [31].

Genel olarak tabakalı silikat kil mineralleri üç ana gruba ayrılabilir: kaolinit, smektit, illit ya da mika grubu [34].

İki tabakalı (1:1) kil minerallerinden toprakta yaygın olarak rastlanan kaolinit kristal üniteleri arasındaki mesafe $7,2 \text{ \AA}$ ’dur. Elementer katlar arasında H-köprüleri (OH-O-) kurulmuştur. Bu bağlar (H-bağları) kuvvetli olduğundan kristal üniteleri arasında diğer iyonlar ve su giremez. Katyon değişimi olayı çok az gerçekleşir. Kil minerallerinde katyon değişimine neden olan daimi ve değişken yükler, kaolinit grubu kil minerallerinde diğer grup kil minerallerine göre daha düşüktür.

İllit minerali, iki silika ve bir alümina tabakasından meydana gelir. İllitin oluşumu esnasında Si^{4+} ’ün yerine Al^{3+} ’ün geçmesi sonucu negatif yükler K^+ iyonu tarafından dengelenmiştir. Bu mineralde de kristal üniteler birbirleriyle silikat levhasındaki O atomları aracılığı ile bağlanmaktadır. Ancak kristal üniteler arasında silika

levhalarındaki hegzagonal O halkaları ortasındaki boşluklara uyabilecek yarıçapa sahip K^+ iyonu ($r = 1,33 \text{ \AA}$) bulunmakta ve tabakalar arasındaki fazla negatif yükler bu iyonla dengelenmektedir. İki kristal ünitenin yüz yüze gelen silika levhalarına ait O yüzeylerindeki karşılıklı boşluklar arasına giren K^+ iyonları nedeniyle birbirine sıkı bir şekilde bağlanmakta ve minerale genişlemeyen bir özellik kazandırmaktadır. İllitin şişme, plastiklik, kohezyon gibi özellikleri smektit grubu killerden az, kaolinit grubu killerden ise fazladır. İzomorfik değişme daha çok silika levhasındadır. Kristal ünitesi 10 \AA kalınlığındadır.

Çizelge 2.1. Üç çeşit kil mineralinin kristalin yapıları, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [33]

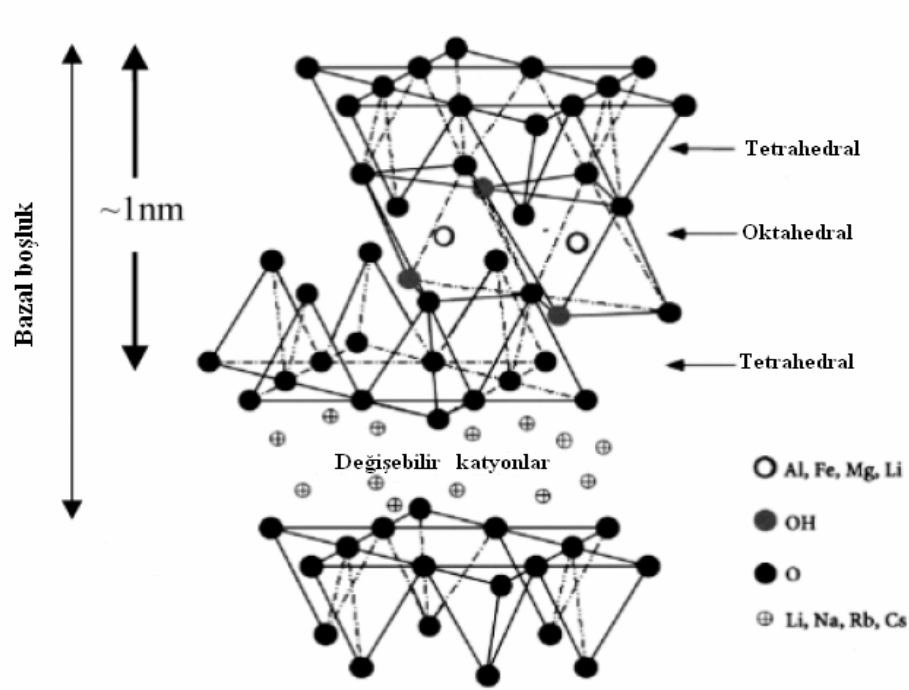
Kil minerali	Tabaka tipi	Bitişik tabakalar arası uzaklık (nm)	Tabakalar arası çekim kuvvetleri	Katyon değişim kapasitesi (mmol/100 g)
Kaolinit	1:1	0,72	H-bağı, çok kuvvetli	3–15
MMT	2:1	0,96–4,0	Moleküller arası kuvvet, zayıf	70–130
İllit	2:1	1,0	Elektrostatik, kuvvetli	20–40

Smektit grubu killeri, diğer kil mineralleriyle karşılaştırıldığında, toprağın belli bir birimi başına en büyük değişim yüzeyine sahiptir. Na^+ bu değişim yüzeylerine bağlanıp kil partiküllerinin dispersiyonuna neden olabilir. Kaolinit ve illit killeri ise sodyumun dispersif etkilerine karşı koyan kimyasal bağlar içerirler. Şişme kapasitesi bakımından smektit grubu killeri sırasıyla illit grubu ve kaolinit grubu killeri takip eder [35].

2.5.2. Montmorillonit

Damour ve Salvetat Fransa'nın merkez bölgesinde buldukları minerale montmorillonit (MMT) adını vermişlerdir. Fransız kimyacı Henry LeChatelier MMT üzerinde çalışmış ve 1887'de MMT'nin hidratize alüminyum silikat olduğunu tanımlamıştır. 1933'e kadar MMT'nin yapısı hakkında karmaşa vardır ve daha sonra Almanya'da Hofman, Endell ve Wilm ilk defa MMT'nin şişebilme yeteneğini açıklamışlardır. Bugün MMT vermikulit hariç genişleyen örgü yapısı ile tüm kil mineralleri içerisinde tercih edilen malzemedir [36].

Filosilikat minerallerin smektit grubu kilerine dahil olan MMT, 2:1 tabakalı yapıya sahip olup, oktahedral alümina tabakasının iki tetrahedral silika tabakaları arasında sıkışmasıyla meydana gelen katmanlardan oluşmaktadır.



Şekil 2.6. MMT'nin 2:1 yapısı

Şekil 2.6'da MMT'nin 2:1 yapısı görülmektedir. Tabakalarda her bir tetrahedronun dört O atomundan üçü komşu tetrahedral yapılar tarafından paylaşılır. Her bir tetrahedronun dördüncü O atomu alümina oktahedral tabakasının OH grupları ile aynı düzlemedir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut O atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını olanaklı kılar. MMT'de bir alümina tabakası O atomlarını iki tetrahedral tabaka ile paylaşır. Böylece bir oktahedral ve iki tetrahedral tabakadan oluşan yapı birim hücre olarak tanımlanır. Bu tabakalar birbirine iyonik bağlarla, her bir birim hücre ise birbirine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. MMT'nin kristal örgüsünde en üstteki ve tabandaki tüm pozisyonlar O atomları tarafından işgal edilmesinden dolayı bu tabakalar zayıf moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutunurlar. Çok sayıda birim hücrenin bir araya

gelmesiyle MMT tanecikleri, bu taneciklerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de MMT minerali meydana gelir [37].

Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezine Si^{4+} iyonları yerine Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi; alümina tabakasındaki oktahedronların bazılarının merkezine ise Al^{3+} iyonları yerine Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} veya Li^+ gibi yükseltgenme basamağı düşük olan iyonların geçmesi ile MMT içinde negatif yük fazlalığı meydana gelir. Bu negatif yük fazlalığı katmanlar arasına giren Na^+ , Ca^{2+} , K^+ gibi katyonlarla dengelenerek elektronötrallik sağlanır [38]. Katmanlar arasında bulunan bu iyonlar inorganik veya organik katyonlar ile yer değiştirebildiklerinden dolayı değişebilir katyonlar adını alırlar ve bunlar doğal olarak hidratize durumdadırlar. Tabakalardaki yük eksikliğine ve katyonlara bağlı olarak tek veya çok tabakalı adsorpsiyon görülebilir [39].

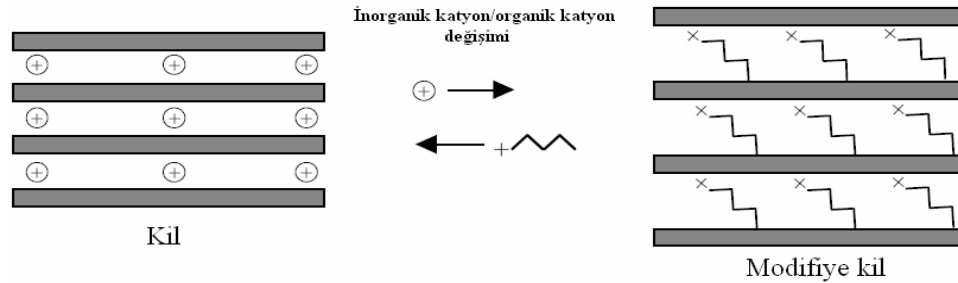
MMT'nin düzlemsel silikat tabakalarının 1 nm kalınlık ile yüksek yanal boyuta sahip olması nedeniyle MMT'de yüksek en:boy oranı gözlenir [40]. Paralel bir şekilde organize olan tabakaların oluşturduğu van der Waals boşluğu tabakalar arası ya da galeri olarak, tek tabaka kalınlığı ve tabakalar arasının toplamı ise bazal boşluk ya da $d_{\text{aralık}}$ olarak adlandırılır [41]. MMT'de bahsedilen silika tabakaları katyon değişim kapasitesi, interkalasyon, şişme, gözeneklilik, katalitik aktivite ve sorpsiyon gibi ilginç özellikler sunar. Özellikle yüksek şişme kapasitesi polimerin etkin interkalasyonu için önemlidir [42]. MMT'nin bu özellikleri endüstriyel ve ticari uygulamalarda MMT'yi yararlı kılar. MMT kedi kumu, endüstriyel yağ absorbantı, filtrasyon ortamı, hayvan yemi, tarımsal toprak iyileştirmede kullanılmaktadır [43].

Na^+ katmanlar arasına çok miktarda suyun girerek mineralin çok şişmesine yol açarken, Ca^{2+} daha az miktarda suyun girmesine ve mineralin daha az şişmesine neden olmaktadır [44, 45]. Bu nedenle Na-MMT ve Ca-MMT'nin çoğu özellikleri birbirinden farklıdır [46, 47]. Doğal Na-MMT ve Ca-MMT minerallerinin X-ışınları kırınımı ile belirlenen katman kalınlıkları sırası ile $d_{(001)} = 1,2$ nm ve 1,5 nm civarındadır. Katmanlar arası suyun uzaklaştırılması ile 0,9 nm civarına düşen katman kalınlığı değişebilir katyonlar yerine büyük inorganik ve organik iyonların

girmesi ile 2,8 nm'ye kadar yükselbilmektedir. Bunun yanında Na-MMT ve Ca-MMT birbirine tersinir olarak dönüşebilmektedir.

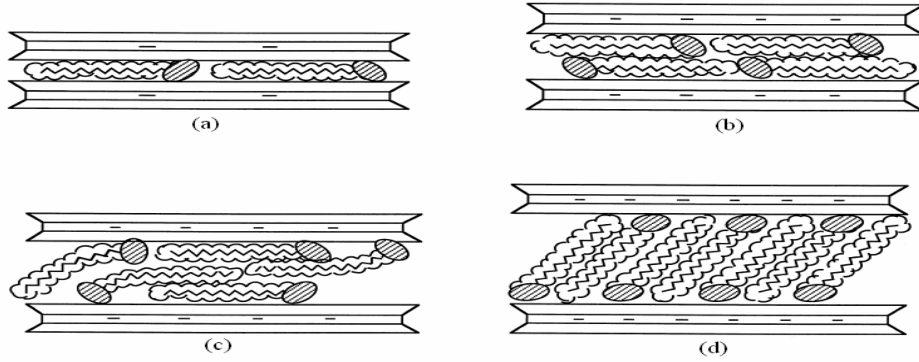
2.5.3. Montmorillonitin modifikasyonu

Nanokompozit oluşumu için polimer ile inorganik faz arasında etkileşimin olması gerekmektedir. Diğer tabakalı silikatlarda olduğu gibi MMT'de doğal olarak hidrofildir ve çoğu polimer ile uyumsuzdur. Bu problemin üstesinden gelmek için öncelikle yüzeyi organofilik yapmak gerekir [48]. Bu da alkil amonyum gibi katyonik yüzey aktif maddeler ile MMT'deki inorganik katyonların iyon değişim reaksiyonu yoluyla yer değiştirmesi ile olur (Şekil 2.7). Büyük organik katyonlar tabakalar arasını şişirir, kilin hidrofobik özelliğini artırır ve sonuçta organik olarak modifiye edilmiş kil elde edilir [24]. Alkil amonyum iyonları silikat tabakaları arasındaki elektrostatik etkileşimi indirgeyerek galeriler arasına polimer difüzyonunu kolaylaştırır.



Şekil 2.7. MMT'de tabakalar arasında katyon değişim prosesinin şematik gösterimi

Kilin yük yoğunluğuna ve kuaterner amonyum iyonundaki (QAI) alkil gruplarına bağlı olarak QAI'ların tabakalar arasında farklı düzenlenmesi olasıdır [49]. Kil katmanları arasına giren alkil amonyum, dialkil amonyum ya da kuaterner amonyum katyonlarının yönlenme şekilleri alkil zincir uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Yük yoğunluğu mineralin tabaka yüzeyindeki değişebilen katyonlara eşdeğer eksi yük fazlalığına denilmektedir. Bu katyonlar tabakalar arasına tek katlı, iki katlı, yalancı üç katlı ya da parafin yapısı halinde dizilebilmektedir (Şekil 2.8) [50].



Şekil 2.8. Alkil amonyum iyonlarının kil tabakaları arasında bulunma şekilleri: (a) tek tabaka, (b) ikili tabaka, (c) yalancı üç tabaka, (d) parafin yapısı [49]

X-RD yöntemi kil tabakaları arasına nüfuz eden moleküllerin yönlenmesi ve tabaka sayısı hakkında bilgi verir. Tabakalar arası yönlenmeyi molekülün boyutu ve buna bağlı olarak tabakalar arası genişlemenin ölçüsü olan $d_{\text{aralık}}$ değeriyle belirlemek mümkündür. Kil tabakaları arasına girme olayı kilin türü, tabaka yükü, genişletici molekülün boyutu, pH ve deneysel şartlar gibi faktörlere bağlıdır [51, 52].

MMT, 1950'lerin öncesinden bu yana kil galerilerini organofilik yapmak ve alifatik zincirlerin varlığından dolayı organik moleküllerin interkalasyonunu arttırmak için modifiye edilmektedir. Organofilik killer boyalarda, gres yağlarında, kozmetik ve sondaj çamurlarında kullanılmaktadır [27].

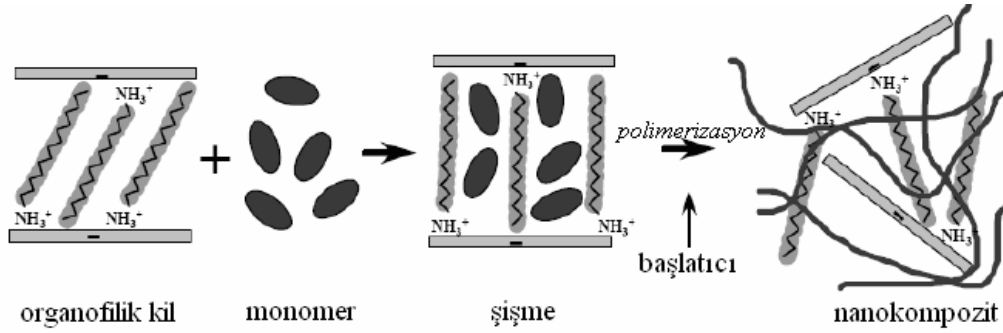
2.5.4. Polimer tabakalı silikat nanokompozitlerin sentezi

Polimer tabakalı silikat nanokompozit hazırlama yöntemleri başlangıç malzemesine ve işleme tekniğine göre üç ana gruba ayrılır: yerinde (in-situ) polimerleşme, çözültiden polimerin interkalasyonu, polimer eriyiğinden interkalasyon yöntemi.

Yerinde (in-situ) polimerleşme yöntemi

Bu yöntemde silikat monomer çözeltisi içinde veya sıvı monomer içerisinde şişirilerek tabakalar arasında polimer oluşumu gerçekleştirilir. Yerinde polimerleşme prosesi şematik olarak Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Polimerleşme ısı veya ışık, uygun bir başlatıcının difüzyonu, silikat şişirilmeden tabakaları arasına katyon yer

değişimiyle yerleştirilen katalizör veya organik başlatıcı kullanılarak başlatılabilir [53].



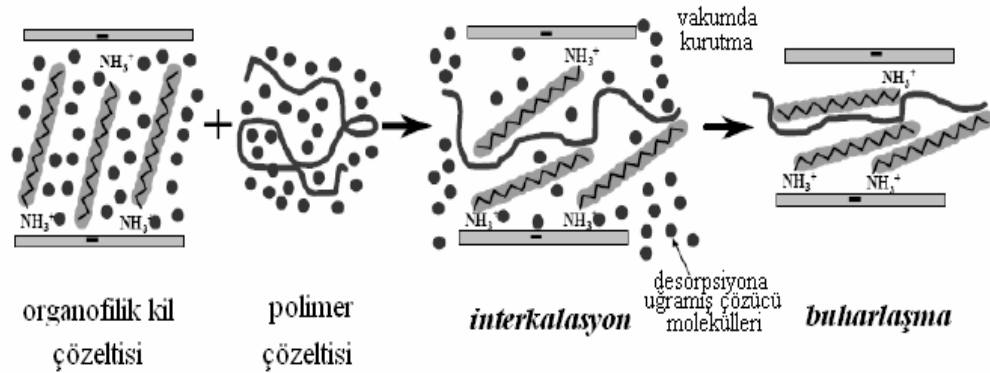
Şekil 2.9. Yerinde polimerleşme yönteminin şematik gösterimi [41]

Yerinde polimerleşme, iletken polimer nanokompozit hazırlamada en çok kullanılan yöntemdir. Tabakalı silikat, monomer içeren çözelti ile şişirilir ve başlatıcı eklenerek polimer oluşumu tabakalar arasında gerçekleştirilir [54].

Çözeltiden polimerin interkalasyonu yöntemi

Polimerin çözünür ve silikatın şişebilir olduğu çözücü sisteminin temel alındığı bir yöntemdir. Öncelikle tabakalı silikat toluen, kloroform veya su gibi çözücülerde şişirilir. Ardından silikat çözeltisi polimer çözeltisi ile karıştırılarak, polimerin silikat tabakaları arasındaki çözücü ile yer değiştirmesi gerçekleşir. Çözücü buharlaştırıldığında polimer silikat nanokompozit yapısı elde edilmiş olur.

Tabaka yığını bir arada tutan zayıf kuvvetlere sahip olduğu bilinen tabakalı silikatlar uygun bir çözücüde kolayca dağılırlar. Daha sonra dağılmış tabakalar üzerine polimerler adsorbe olur ve çözücü buharlaştırıldığı zaman (ya da karışım çöktürüldüğünde) tabakalar tekrar düzenlenir ve polimer tabakalar arasında sıkışarak çoklu tabakalı yapı oluşur (Şekil 2.10). Tabakalı silikatların sulu fazda dağıtıldığı emülsiyon polimerleşmesi ile elde edilen nanokompozitler de bu proses adı altında toplanabilir [25].

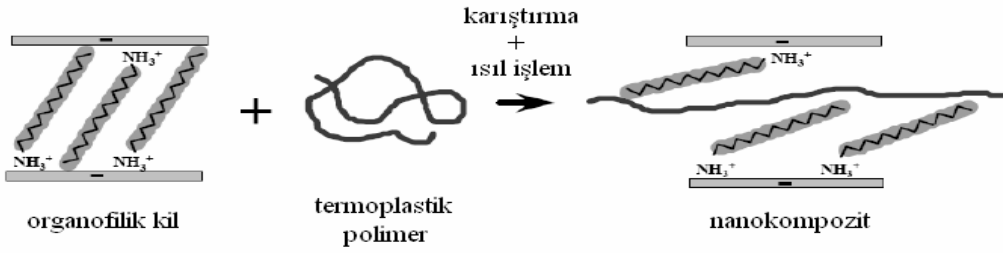


Şekil 2.10. Çözeltiden polimerin interkalasyonu yönteminin şematik gösterimi [41]

Çözeltide silikat tabakaları arasında polimerlerin araya girmesini sağlayan yürütücü kuvvet, hapsedilmiş tabakalar arasındaki zincirlerin entropisindeki azalmayı sağlayan çözücü moleküllerinin desorpsiyonu ile kazanılan entropidir. Bu yöntemde yalnızca polimer/çözücü çifti için interkalasyon meydana gelir. Hiç polaritesi olmayan ya da az polar olan polimerlerin kil tabakaları arasında girmesi için uygun olup polimer-kil ayrılmış tabakalı ince filmlerin oluşmasını kolaylaştırır. Ancak ticari yönden, bu yöntem çevresel açıdan zararlı olan çözücülerin çok fazla miktarda kullanılmasını içerir [53].

Polimer eriyiğinden interkalasyon yöntemi

Eriyik interkalasyon yöntemi uyumlu çözücü ya da uygun monomer kullanımını gerektirmez. Bu yöntemde polimer ve tabakalı silikat karışımı, polimerin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde mekanik olarak karıştırılır. Isıtma işlemi boyunca polimer zincirleri eriyik polimerden silikat galerileri arasında difüzyon ve araya girme derecesine bağlı olarak ayrılmış ya da dağılmış yapı oluşur. Proses Şekil 2.11’de şematik olarak gösterilmektedir. Bu yöntem polimer tabakalı silikat nanokompozit üretimi için basit, ekonomik ve çevresel açıdan zararsız olması nedeniyle uygundur. Çözücüye gerek yoktur. Ancak dağılmış yapı, silikat derişimi %4 (m/m)’den daha büyük olduğu zaman eriyik karışımı kısmen başarılı gibi görünmektedir [55].

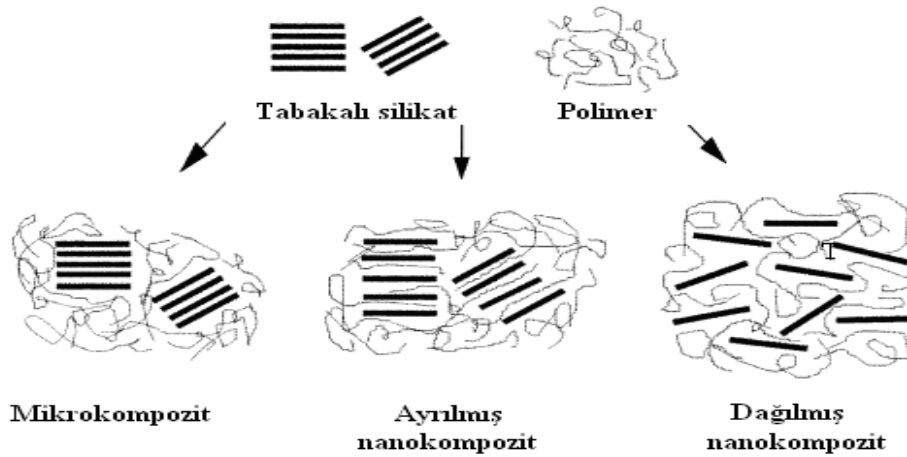


Şekil 2.11. Eriyik interkalasyon yönteminin şematik gösterimi [41]

Nanokompozit sentezinde genel bir yöntemin bulunmamasının başlıca nedeni sistemler arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklarla yöntemlerde kullanılan ekipmanların birbirinden farklı olmasıdır. Her polimer sistemi, istenilen ürün özellikleri ve proses verimliliğine dayalı olarak farklı proses koşulları gerektirmektedir. Bu farklılıklardan dolayı da çalışmaların sonuçları birbirine eşdeğer olmamaktadır. Eriyik fazda karıştırma yönteminin en önemli avantajlarından biri de sanayide çokça kullanılmakta olan ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi çalışma sistemlere kolayca uygulanabilir olmasıdır [53].

2.5.5. Polimer tabakalı silikat nanokompozitlerin çeşitleri

Polimer tabakalı silikat kompozitler mikro yapılarına bağlı olarak üç gruba ayrılırlar. Şekil 2.12’de polimer tabakalı silikat kompozitlerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.12. Tabakalı silikat ve polimerin etkileşimiyle meydana gelen farklı çeşit kompozitlerin şematik gösterimi [25]

Mikrokompozit

Polimer zincirleri silikat galerileri arasına nüfuz edemediği zaman ve silikat tabakalarının yığın halde birbirine tutunduğu durumda mikrokompozit yapı elde edilir.

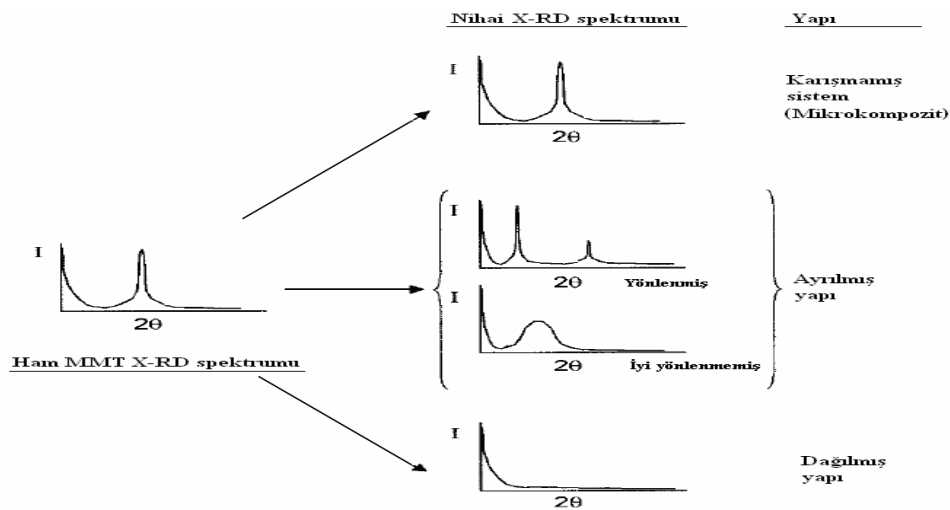
Ayrılmış (interkalate) nanokompozit

Polimer:kil oranına bağlı olmaksızın, polimer zincirlerinin silikat galerilerine nüfuz ederek tabakalar arasındaki uzaklığı arttırdığı fakat silikat tabaka düzeninin bozulmadığı yapı ayrılmış nanokompozit yapısıdır.

Dağılmış (exfoliate) nanokompozit

Polimer zincirlerinin silikat galerilerine nüfuz etmesiyle tabakaların birbirinden ayrıldığı ve ortalama uzaklığın kil derişimine bağlı olarak tek tek kil tabakalarının polimer matrisinde dispers olduğu yapıdır. Genellikle dağılmış nanokompozitte kil içeriği ayrılmış nanokompozitten daha düşüktür [53].

X-RD ile tabakalı silikatın işlenmeden ve işlendikten sonraki analiz parametreleri karşılaştırılarak nanokompozit yapı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir.



Şekil 2.13. Çeşitli tipte nanokompozit yapılar için beklenen X-RD desenlerinin şematik gösterimi [27]

Polimer tabakalı silikat nanokompozitlerde $d_{\text{aralık}}$ 'taki değişimler X-RD analizi ile izlenir. Nanokompozitlerde X-RD ile belirlenen $d_{\text{aralık}}$ kilin polimer içerisinde nanoboyutta dispersiyonunu tanımlamada kullanılır. Karışmamış sistemlerde (mikrokompozitlerde) $d_{\text{aralık}}$ 'ta değişiklik yoktur ve bu da polimerin kil tabakaları arasına girmediğini ve kil tabakalar arası boşluğun değişmediği anlamına gelir. Ayrılmış nanokompozitlerde polimerin kil galerileri arasına girmesi ile tabakalar arası genişler ve $d_{\text{aralık}}$ artar. Dağılmış nanokompozitlerde ise X-RD spektrumunda pik gözlenmez. Bu durum fazla miktarda polimer zincirlerinin kil galerileri arasına girdiği ve kil tabakalarının X-RD sinyali veremeyecek kadar yeterli derecede düzensiz hale ulaştığı anlamına gelir [56].

2.5. Elektoreoloji

Maddenin akış ve deformasyonunu inceleyen bilim dalına reoloji denir. Elektoreoloji (ER) ise elektrik alan kuvveti (E) etkisi altında bir akışkanın, akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği bilim dalıdır. ER etki olarak bilinen bu etki 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 [57, 58].

ERA'lar yarı iletken bir malzemedan 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 kullanılabilen rapo edilmiştir.

ER etki ilk kez 1949 yılında Winslow [59] tarafından rapo edildikten sonra potansiyel uygulama alanları itibariyle çoğu akademik ve endüstriyel alanlarda oldukça ilgi toplamıştır [57]. Bu konuda yapılan çalışmalar 1980'lerden sonra hız

kazanmıştır. 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 kolloidal kararlılık gösterebilmeleri, artık bırakmamaları ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre kullanılabilir kararlılıkta olabilmeleri istenir [60].

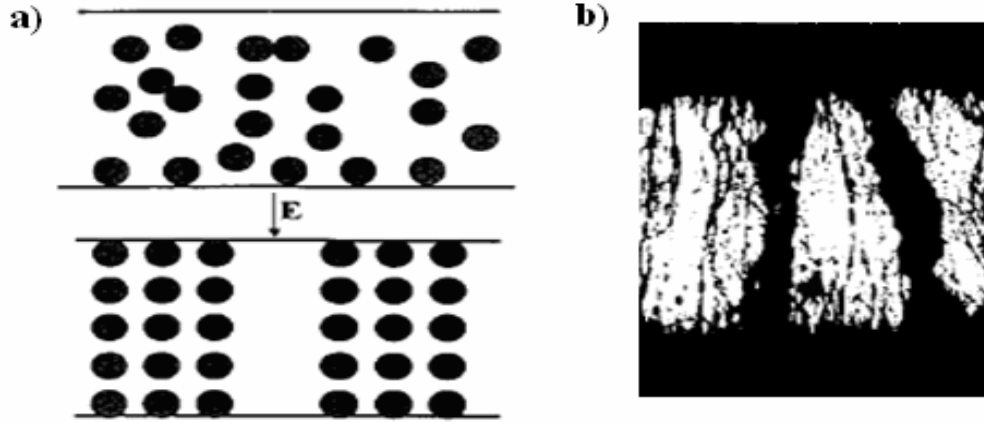
Üç tür ER etki mevcuttur. ERA'nın reolojik özellikleri E uygulandığında artış gösteriyorsa pozitif ER etki, azalıyorsa negatif ER etki olarak adlandırılır. Hem pozitif hem de negatif ER etki UV ışınları ile artıyorsa foto-ER etki olarak adlandırılır. Pozitif ER etki geniş potansiyel uygulama alanlarına sahipken negatif ER etki viskozite azalması gösterdiğinden daha az uygulama alanına sahiptir [57]. Bundan sonraki bölümlerde ER etki olarak pozitif ER kastedilmiştir.

2.5.1. 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 bilim adamlarınca E etkisi ile gerçekleşen polarizasyondan kaynaklandığı belirtilmektedir.

Elektroreolojik akışkanların E etkisiyle katılması 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. Şekil 2.14 E uygulanması ile ERA'larda hem şematik (a) hem de deneysel mikro yapısal değişimi göstermektedir. ER etki bu zincirlerden meydana gelen kayma geriliminden kaynaklanır. Süspansiyonun kayma gerilimi büyük ölçüde tanecik derişimine

bağlıdır. Akışkan içerisindeki dağılmış tanecik derişimi ne kadar fazla ise, akışkanın kayma gerilimi de o kadar fazladır.



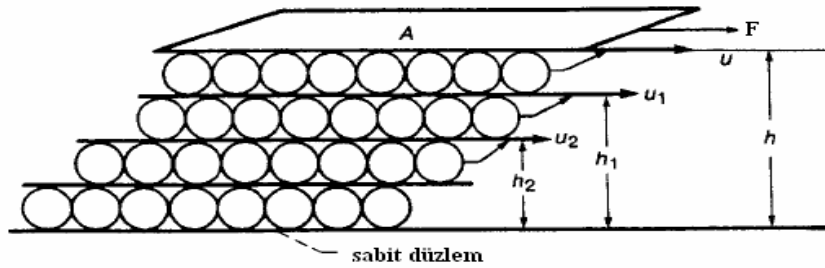
Şekil 2.14. (a) İki paralel elektrot arasında E uygulanması ile ERA’da meydana gelen mikroyapısal değişimin şematik gösterimi, (b) oksitlenmiş poliakrilonitril/SO sisteminin mikroyapısı ($E = 2,5 \text{ kV/mm}$, iki elektrot arası boşluk 1 mm olup dikey koyu şeritler taneciklerin oluşturduğu lif yapısını göstermektedir) [57]

Winslow ve ardından diğer araştırmacılar da [61] yaptıkları deneylerde ER akışlarının içerisindeki taneciklerin E ile lif yapısı oluşturduklarını gözlemlemişlerdir. Bu liflerin statik akma verimi (τ_0), E ile ilişkili olduğundan ER olayında çok önemlidir [62]. Bununla birlikte tanecikler elektrotlar arasında polarize olup ER akışkan akmaz iken elektrotlar arasında sağlanan uzaysal bağlantı, aşırı kayma gerilimini, $\Delta\tau$ ($\tau_{E \neq 0} - \tau_{E=0}$), kendi başına açıklamaya yetmez. Bu akış esnasında hiçbir etkileşim veya assosiasyon olmadığı anlamına gelmez, aksine bu tür yapıların akış esnasında elektrotlar arası boşluğu nasıl doldurabildiklerini anlamak zordur. Lif oluşumunun mikroskobik gözlemleri, elektrot takılmış olan çok dar mesafeli mikroskop yarıklarında ve seyreltik akışkanlarda yapılmıştır. En gerçekçi durumlarda akışın olduğu hücredeki elektrotlar arası mesafe 1 mm’dir ve bu tür assosiasyon olaylarının doğrudan gözlenebilmeleri, ER akışkanlar optik ölçümler için oldukça bulanık olduklarından zordur. ER akışkanların durgun olduğu durumlarda, diğer elektrik sistemlerinde ve onların manyetik analoglarında olduğu gibi, akışkan içerisindeki taneciklerin elektrik alan etkisiyle Şekil 2.14’de görüldüğü gibi polarlanıp zincir oluşturarak assosiasyona uğramaları beklenilmektedir [63]. Bu durumun ER olayında

ne derece önemli olduğu ise hala çözüm bekleyen bir konudur. 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 assosiyel 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.

2.5.2. Elektroteolojik Akışkanların Reolojisi

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. Süspansiyonların reolojik özellikleri; parçacıklardan lif yapıları oluşturan E ile bu yapıları deforme edip bozma eğilimindeki akış kuvvetleri arasındaki dengeye bağlıdır.



Şekil 2.15. Viskozite olayı. F: sürtünme kuvveti, A: yüzey alanı, u: bağıl hız, h: plaklar arası kalınlık

Reoloji malzemelerin akış davranışlarının incelendiği bilim dalıdır. Bir katının akış davranışı, deformasyon sonucunda boyutlarındaki değişim ile olurken; sıvılarda malzemenin akışı deformasyon olarak tanımlanır. Reolojinin temel parametreleri, kayma gerilimi (τ), kayma hızı ($\dot{\gamma}$), dinamik viskozite (η) ve kinematik viskozite (ν) dir. Kayma gerilimi, kuvvetin (F) etkin alana (A) bölünmesi ile hesaplanabilir:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.1)$$

τ ve $\dot{\gamma}$ bilinirse η Eş. 2.2 yardımı ile hesaplanabilir.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{du/dy} \quad (2.2)$$

ERA'ların reolojisinde E'de hesaplamalara katılmalıdır. Örneğin, E varlığında Eş. 1.2'deki τ ile tanecikleri birbirinden ayırmak için kuvvete ihtiyaç vardır ve polarizasyon katkısı olarak hesaplamalara katılır. ERA kayma direnci polarizasyon ve viskoz kuvvetlerin kombinasyonu olarak verilir ve bu da akış gerilimini verir [64]. Bir ER akışkanın reolojik özellikleri, E uygulandığında, Newtonian'dan Bingham türü akışa geçiş sergiler. Bir ERA'nın herhangi bir E değerinde $\dot{\gamma}$ ile τ arasındaki bağıntı, Eş. 2.3 ile verilmektedir [65].

$$\tau = \tau_E + \eta_s \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

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

$$\tau = \tau_v + \eta \frac{du}{dy} \quad \tau > \tau_y \quad \text{ise} \quad (2.4)$$

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

2.5.3. ER etki üzerine etki eden önemli parametreler

ER etki üzerine etki eden önemli parametreler, uygulanan elektrik alan kuvveti, elektrik alan frekansı, tanecik iletkenliği, tanecik dielektrik özellikleri, tanecik

derişimi, tanecik boyutu, sıcaklık, promoter içermesi, dağıtıcı yalıtkan sıvı ortam vb gibidir. Bu kısımda bu parametrelerin ER etki üzerine etkilerinden kısaca bahsedilecektir.

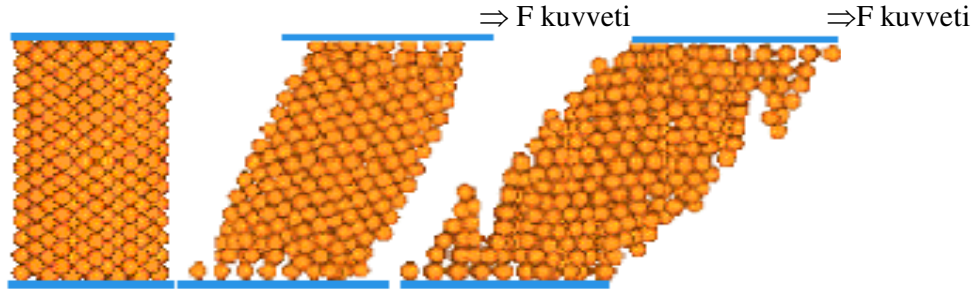
Elektrik alan kuvveti (E)

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 katılaştır, 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 değer altında ER etki göstermez. E ile τ 'nın doğrusal olarak arttığı bulunmuştur [66]. Bununla beraber diğer araştırmacılar gerilimin E'nin karesi ile doğru orantılı olması gerektiğini belirtmişlerdir [67-69]. E genellikle 0–10 kV/mm arasında olabilmektedir.

Kayma hızı ($\dot{\gamma}$)

Viskoz akmada deformasyon $\dot{\gamma}$ ile τ değerine bağlıdır. τ ile $\dot{\gamma}$ 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 incilmesi” 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 2.16'de görüldüğü gibi kaydırma kuvvetinin etkisi ile tanecikler yer değiştirir fakat yüklü tanecikler birbirini çekmeye devam ederler.



Şekil 2.16. İki paralel plaka arasındaki ERA'ya kayma hızı 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 frekansın artması ile azalması beklenir, bununla beraber yüksek f de E değişiminin f 'e etkisi yoktur [4]. Frekansın ER etki üzerine etkisi değişkenlik göstermektedir. Gao ve Zhao β -siklodekstrin polimeri ile ER aktivite değişimini incelemişler ve $f = 100$ Hz'ten sonra frekans artışı ile ER aktivitenin azaldığını rapor etmişlerdir [70]. Yılmaz ve arkadaşları PMMA-*b*-PSt/SO sistemi ile yaptıkları bir çalışmada f artışı ile ER aktivitenin azaldığını rapor etmişlerdir [71]. Bu azalmanın süspansiyonun polarizasyonunu etkilemesinden ileri geldiğini belirtmişlerdir.

Tanecik iletkenliği

Bir dış E altında ER etkinin artmasında polarizasyonun önemli bir rol oynadığı bilinir. Burada tanecik dielektrik özellikleri ve iletkenliği ER etkinin oluşumuna neden olur. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada taneciklerin 10^{-5} – 10^{-8} Sm^{-1} iletkenliğe sahip olduklarında iyi bir ER etki göstereceğini belirtmişlerdir [72]. 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 [73].

Tanecik dielektrik özelliği

ER mekanizmasının çoğu incelemelerinde ER etkide polarizasyonunun önemli bir rol oynadığına inanılır ve ER etkide tanecik dielektrik özellikleri baskındır. Araştırmacılar parçacık polarizasyonunun kompleks dielektrik sabitiyle ilgili olduğunu belirtmişlerdir (Eş. 1.5).

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.5)$$

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

Polarizasyondaki iki parametrenin, yüksek ER davranışı için anahtar olabileceği düşünölmektedir. Bu mekanizma ile yüksek ER aktif materyallerin ara yüzey polarizasyon yöntemi ve tüm ER aktif davranışları açıklanabilmektedir. Bir çalışmada bakır ftalosiyanın-doplanmış TiO₂/SO süspansiyonunun yüksek dielektrik sabitinden dolayı iyi bir ER etki göstermediği rapor edilmiştir [74]. Çünkü yüksek dielektrik sabitine sahip taneciklerde elektrik alan kuvveti altında yüksek dielektrik kaybı meydana gelmektedir. Gehin ve arkadaşları 10⁻⁹ Sm⁻¹ iletkenliğe sahip olan silika süspansiyonlarının $f = 1000$ Hz frekansta dielektrik sabitinin 2,68 olduğunu ve yüksek bir ER performans gösterdiğini rapor etmişlerdir [75].

Tanecik hacim kesri

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

Bir ER süspansiyonda okunan gerilim ve viskozitenin büyüklüğünün değişimi tanecik hacim kesrine bağlıdır. Şahin ve arkadaşlarının polipirol süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada derişim arttıkça ER aktivitenin arttığı rapor edilmiştir [76]. Bu artış derişimin artmasıyla polarizasyon kuvvetlerinin artış göstermesi ve buna bağlı olarak ER aktivitenin artışını 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 o sıcaklıkta hangi etkenin baskın olmasına bağlıdır. Yaş ERA'ların (-20)–(+70°C) sıcaklık aralığında suyun donması ve buharlaşması ihtimalinden dolayı dar bir çalışma aralığına sahip olduğuna inanılır. Susuz ERA'ların ise çoğu iyonik materyallerden yapıldığından yüksek sıcaklıkta büyük ER aktivite sağlanamaz [4].

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 [77]. 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 [78].

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 kolloidal 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 [79].

2.5.4. ER akışkanların endüstriyel kullanım alanları

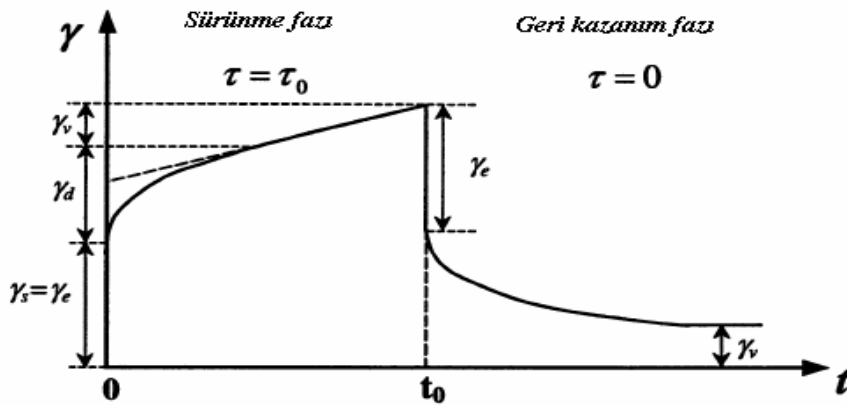
Pozitif ER etkinin 60 yıl önce rapor edilmesinden buyana ERA'ların birçok uygulama alanları ortaya çıkmıştır. Bunun yanında negatif ER ve foto-ER etkinin kullanıldığı uygulamalar henüz rapor edilmemiştir.

Bugüne kadar ERA'ların kullanıldığı birçok araç önerilmiş ve patentleri de alınmıştır. Debriyaj [80], fren [81], titreşim sönümleyen sistemler [82], hareket sağlayan sistemler [83], hidrolik valfler ve robot kontrollü sistemler uygulama alanlarına örnek verilebilir. Bunlara ilave olarak fotonik kristal algılayıcı, lamba anahtarı, mekanik cilalayıcı, monitörler, mürekkepli yazıcılar, insan kas simülatörleri [4], mekanik algılayıcılar ya da sismograflar [84] gibi ERA'ların kullanılabilceği birçok alan da literatürde önerilmiştir.

2.5.5. Sürünme testleri

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

Sürünme fazı



Şekil 2.17. Lineer viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerilimin zamanla değişimi

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

$$\gamma_c(t) = \gamma_s(t) + \gamma_d(t) + \gamma_v(t) \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte;

$\gamma_c(t)$: sürünme gerinimi,

$\gamma_s(t)$: anlık gerinim,

$\gamma_d(t)$: geciken gerinim,

$\gamma_v(t)$: viskoz akışı ifade etmektedir.

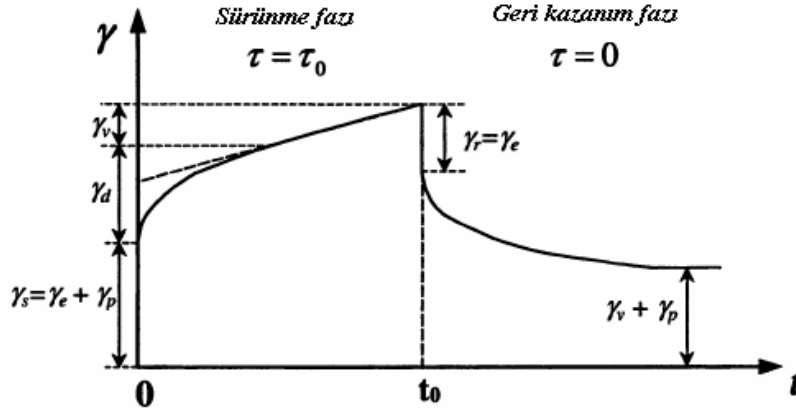
Lineer viskoelastik malzemede, γ_s malzemenin elastiklik özelliğini temsil etmektedir. γ_s tersinir olup τ_0 kaldırıldığında gözden kaybolur ve geri kazanımda γ_e olarak temsil edilir. İkinci bileşen γ_d , geciken elastik gerinimi temsil eder ve zamana bağlı azalan bir eğilim gösterir. Tamamen geri kazanım için zaman gerektirir ve bu durum polimerik malzemede zincir çözülmesine atfedilebilir. Üçüncü bileşen γ_v , gerinimin tersinmez bileşimi olan viskoz akıştır. Lineer viskoelastik akışkanlarda lineer olarak artış gösterir (Şekil 2.17).

Geri kazanım fazı

Şekil 2.18'de malzeme üzerindeki gerilim kaldırıldığında anlık elastik tepki hemen, geciken elastik tepki ise kademeli olarak geri kazanılır. Bu nedenle zamana bağlı geri kazanılan gerinim $\gamma_R(t)$ Eş. 2.7'deki gibi gösterilir,

$$\gamma_R(t) = \gamma_e + \gamma_d(t) \quad (2.7)$$

Lineer viskoelastik malzemelerde γ_s gerilim kaldırıldığı zaman tamamen geri kazanılır ($\gamma_s = \gamma_e$). Ancak lineer olmayan viskoelastik malzemelerde γ_s elastik (γ_e) bileşen ve plastik (γ_p) bileşeni de içerir ($\gamma_s = \gamma_e + \gamma_p$). Şekil 2.18'de görüldüğü gibi $\gamma_r = \gamma_e$ ve γ_p gerilim kaldırıldıktan sonra geri kazanılamaz [85].



Şekil 2.18. Lineer olmayan viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve geri kazanım davranışları; gerininin zamanla değişimi

ERA'ların akışının mekanistik kaynağına ışık tutmak adına yapılan sürünme testleri üzerine literatürde az çalışma bulunmaktadır. Otsubo ve Edamura TiO_2 /polimer kompozit/SO sisteminin sürünme davranışını inceledikleri bir çalışmada, süspansiyonun anlık elastik tepki, ardından geciken elastik deformasyon ve sonra viskoz akış sergilediğini rapor edilmişlerdir. Akma verimine yakın gerilim değerlerinde süspansiyonun elastik katı gibi davrandığı, daha yüksek gerilimlerde ise gerinimde adım adım artmaların sergilediği belirtilmiştir [86]. Li ve ark. tarafından magnetoreolojik akışkanlar içinde düşük kayma gerilimlerinde viskoelastik davranış, daha yüksek gerilimlerde ise lineer olmayan davranış gözlenmiştir [85]. HClO_4 ile doplanmış poli(3-tiyofenasetik asit)'in SO içerisindeki süspansiyonlarının da benzer davranışlar sergilediği rapor edilmiştir [87].

2.6. Polimer/kil nanokompozitlerin ER'si ile ilgili yapılan çalışmalar

Son yıllarda montmorillonit/polimer nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine oldukça büyük ilgi vardır. Polinilin, polipirol, politiyofen ve poli(N-vinil karbazol) iletken polimerlerinin MMT ile nanokompozitleri literatürde mevcut olup poliindol ile MMT nanokompoziti ile ilgili rapor edilmiş bir çalışma bildiğimiz kadarıyla bulunmamaktadır. Bunun yanında poliindol ile kompozit sentezi üzerine çalışmalar da çok az sayıdadır.

Bir çalışmada organik olarak modifiye edilmiş MMT ile dopant olarak DBSA kullanılarak anilin yerinde polimerleşmesi ile farklı monomer:kil oranlarında (1:3 ve 1:6) ve farklı sıcaklıklarda (oda sıcaklığı ve 80°C) polianilin/organo-kil sentezlenmiştir. Ayrıca karşılaştırma amacı ile işlem görmemiş MMT ile de kompozit hazırlanmıştır. X-RD analizi işlem görmemiş MMT ile hazırlanan kompozitlerde ayrılmış yapının çok az gerçekleştiğini açığa çıkarmıştır. PANI/organokil kompozitlerinde yüksek sıcaklıkta ve düşük kil içeriğinde daha geniş $d_{aralık}$ elde edilmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları nanokompozitte termal kararlılığın arttığını göstermiştir [88].

Lu ve Zhao tarafından, emülsiyon intekalasyon metodu ile poli-N-metilanilin/MMT (PNMA/MMT) nanokompoziti sentezlenmiş, FTIR, X-RD ve TEM ile karakterize edilmiş ve ayrıca kompozitteki PNMA miktarı kantitatif ultraviyole analizi ile % 7,9 (m/m) olarak bulunmuştur. X-RD analizi ile PNMA'nin MMT tabakaları arasına girmesi sonucu MMT'de gözlenen $d_{(001)} = 0,96$ nm iken, PNMA/MMT nanokompozitinde bu değer 1,34 nm olarak tespit edilmiştir. TEM analizi PNMA/MMT'nin yaklaşık 100 nm çapında taneciklerden oluştuğunu göstermiştir. Hazırlanan %20 (m/m) PNMA/MMT/SO süspansiyonlarının dc elektrik alanı (E) altında ER özellikleri araştırılmış ve belirgin ER etki gösterdiği açığa çıkarılmıştır. Süspansiyonun $\dot{\gamma}$ ile τ 'da artış gösterdiği saptanmış, E = 3 kV/mm de $\tau = 6$ kPa (20°C, $\dot{\gamma} = 74,6$ s⁻¹) olarak bulunmuştur. τ üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş ve 65°C'de maksimum gösterdiği ve sonra azaldığı belirlenmiştir. Süspansiyonun çökelme kararlılığı oranı 60 günün sonunda %97 olarak rapor edilmiştir. Bunun yanında PNMA/MMT'nin dielektrik sabiti PNMA'den 3,74, MMT'den ise 1,99 kat daha yüksek bulunmuştur. Süspansiyonların E altında Bingham plastik, E yokluğunda Newtonian akış davranışı gösterdiği saptanmış ve belirgin ER etki yüksek dielektrik sabitine bağlanmıştır [89].

Choi ve ark. tarafından, emülgatör ve dopant olarak DBSA ve NH₄(S₂O₈) başlatıcı olarak kullanılarak, farklı monomer:kil oranlarında (1:0,15; 1:3) ve DBSA içeriğinde (0,15 ve 0,3 mol) emülsiyon interkalasyon yöntemi ile PAn/Na⁺-MMT nanokompoziti elde edilmiştir. Nanokompozitte DBSA miktarı arttıkça $d_{(001)}$ 'in

arttığı, kil miktarı arttıkça ise $d_{(001)}$ 'in az artışı gösterdiği X-RD ile açığa çıkarılmıştır. Monomer:kil oranı 1:0,3 ve 0,15 mol DBSA kullanılarak hazırlanan nanokompozitin SO içerisinde %20 (m/m)'lik süspansiyonu hazırlanıp ER özellikleri incelenmiştir. $E = 0$ iken yüksek tanecik derişiminden dolayı non-Newtonian akış davranışı, E varlığında ise pseudo-Newtonian akış davranışı gösterdiği saptanmış, farklı E altında f - G' deneylerinde E artışı ile elastikliğin arttığı, f artışı ile G' de dikkate değer bir değişim olmadığı rapor edilmiştir [90].

Kim ve ark. tarafından emülgatör ve dopant olarak DBSA kullanarak emülsiyon polimerleşmesi ile inorganik kil tabakaları arasında iletken PPy sentezlenmiş ve FTIR, X-RD, iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilip; SO içerisinde süspansiyonları hazırlanmış ve ER özellikleri, incelenmiştir. X-RD ile nanokompozitin ayrılmış yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Nanokompozitin iletkenliği kil tabakalarının etkin dopingi kesmesi ve zincirler arası etkileşimin zayıflamasından dolayı PPy'ye göre daha düşük bulunmuştur. ER çalışmalarından önce nanokompozit dedoping edilerek iletkenliği belirli bir aralığa düşürülmüştür. Hazırlanan süspansiyonların uygulanan E ile τ ve η değerlerinde artış olduğu ve $\dot{\gamma}$ ile kayma incelmesi davranışı gösterdiği bulunmuştur. τ ise $\dot{\gamma}$ ile önce azalma sonra artma göstermiş, yüksek kayma hızlarında kompozitin ER özelliklerini kaybedip Newtonian akış sergilediği rapor edilmiştir [91].

Stiren-akrilonitril (SAN) kopolimer/ Na^+ MMT nanokompoziti Kim ve ark. tarafından sentezlenmiş ve X-RD ile SAN'ın MMT'nin tabakaları arasına girdiği ispatlanmıştır. Hazırlanan %10 ve %20'lik SAN/MMT/SO sisteminin ER özellikleri incelenmiş ve $E = 0$ iken non-Newtonian akış davranışı; E varlığında τ değerlerinde E'deki değişim ile artma, $\dot{\gamma}$ ile önce çok az artma ve sonra azalma, belirli bir kritik $\dot{\gamma}$ 'den sonra da artma rapor edilmiştir [92].

PAn/MMT nanokompoziti emülsiyon polimerleşmesi yolu ile Lu ve Zhou tarafından sentezlenmiş ve nanokompozitin dielektrik sabiti, iletkenlik değerleri ve dielektrik kayıplarının PAn'ya göre artış gösterdiği bulunmuştur. %30 (m/m) derişimde PAn/MMT/SO sisteminin kayma gerilimi üzerine E, $\dot{\gamma}$ ve T etkisi araştırılmıştır.

τ 'da E ve $\dot{\gamma}$ ile artma, T ile önce artma sonra azalma gözlenmiştir. Ayrıca süspansiyonun çökelmeye karşı kararlılığı 60 gün sonunda %98 olarak bulunmuştur [58].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

<u>Kimyasal Madde</u>	<u>Temin Edilen Üretici Firma</u>
İndol (%99 saflıkta)	Merck
Demir (III) Klorür (Susuz, %98 saflıkta)	Merck
Potasyum tiyosiyanat (% 98 saflıkta)	Merck
Gümüş nitrat (%99,8 saflıkta)	Merck
Kloroform (d = 1,481 gmL ⁻¹ , %99 saflıkta)	Carlo Erba
Etanol (d = 0,789 gmL ⁻¹ , %99,9 saflıkta)	Merck
Metanol (d = 0,791 gmL ⁻¹ , %99,8 saflıkta)	Merck
Dimetil sülfoksit (d = 1,10 gmL ⁻¹ , %99 saflıkta)	Merck
Aseton (d = 0,790 gmL ⁻¹ , %99 saflıkta)	Merck
Dimetilformamit (d = 0,949 gmL ⁻¹ , %99 saflıkta)	Lab Scan A. Sci.
Dietil eter (d = 0,714 gmL ⁻¹ , %99 saflıkta)	Fluka
Benzen (d = 0,878 gmL ⁻¹ , %99,5 saflıkta)	Merck
Diklormetan (d = 1,325 gmL ⁻¹ , %99,8 saflıkta)	Riedel-de Haën
1,4-dioksan (d = 1,032 gmL ⁻¹ , %99 saflıkta)	Merck
Asetonitril (%99,9 saflıkta)	Merck
Etil asetat (%99,5 saflıkta)	DOP
Karbontetraklorür	Kimetsan
H ₂ SO ₄ (d = 1,84 gmL ⁻¹)	Emir Kimya
HCl (d = 1,19 gmL ⁻¹)	Emir Kimya
CH ₂ Cl ₂ (%99,8 saflıkta)	Riedel-de Haën
Asetikasit (d = 1,05 kg/L, %99,9 saflıkta)	J. T. Baker
Silikon yağı (η = 200 mPa s; d = 0,97 gcm ⁻³ (T=25°C' de); ε = 2,61)	Aldrich

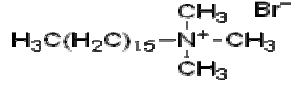
Ca-Montmorillonit

Isparta-Yalvaç

Körküler yöresi

Setiltrimetilamonyum bromür (%99 saflıkta)

Merck



3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.2.1. Vakum etüvü

MMT, O-MMT, sentezlenen PIN ve PIN/O-MMT nanokompoziti, 150 mbar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus D-6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

3.2.2. Dijital kumpas

İletkenlik ölçümleri ve dielektrik ölçümleri için pellet haline getirilen PIN, PIN/O-MMT, MMT ve M-MM' nin kalınlıkları Mitutoyo marka dijital kumpas ile ölçüldü.

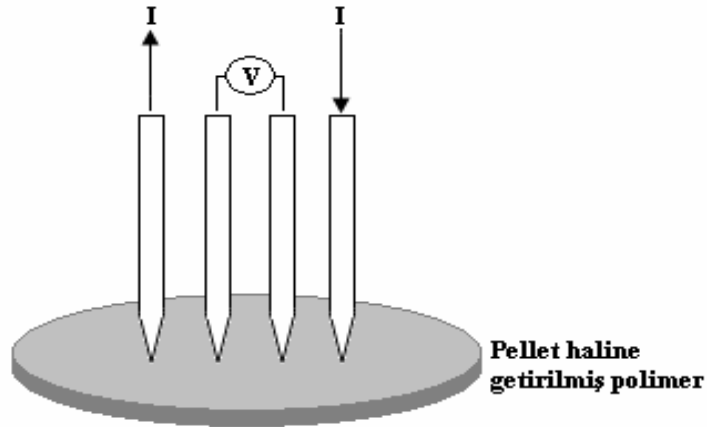
3.2.3. Dört nokta iletkenlik ölçer

Pellet haline getirilen PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitinin iletkenlik ölçümleri için, iletkenlik ölçüm aletine bağlanan, potansiyel ve akım ölçüm aralıkları sırasıyla 2,0–20 V ve $2,0 \times 10^{-3}$ –10 A olan Nippon-NP 900 model iki dijital multimetre kullanıldı.

Dört nokta iletkenlik ölçer (Four Probe) ve iletkenlik ölçümü

Pellet haline getirilen PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitin iletkenlik ölçümleri doğru (dc) veya alternatif akım (ac) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile ölçülebilir. Doğru akım 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 alanlarda hazırlanan polimerlere Şekil 3.1'de gösterildiği

gibi dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür.



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü

Polimerin iletkenliği Eş 3.1 kullanılarak hesaplanabilir [93].

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

Bu eşitlikte;

σ : İletkenlik (Scm^{-1}),

d: Numunenin kalınlığı,

I: Numuneden geçen akım,

V: Numuneye uygulanan potansiyeldir.

PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitin iletkenlikleri dört nokta tekniği kullanılarak ölçüldü. Numuneler 0,065 standart kütlede tartıldı ve 5 toncm^{-2} basınç altında sıkıştırılarak çapı 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin dc iletkenlikleri prop aralığı 0,2 cm olan dört nokta aleti ile oda sıcaklığında ölçüldü.

3.2.4. Yoğunluk ölçümleri

Tüm numunelerin yoğunlukları kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Numuneler 0,065 standart kütlede tartıldı ve 5 ton cm^{-2} basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Pelletlerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Silindirin hacmini veren $V = \pi r^2 d$ formülünden pelletin hacmi gcm^{-3} cinsinden hesaplandı. Pelletler tartılarak ağırlıkları (m) belirlendi ve $d = m/V$ formülü kullanılarak örneklerin yoğunlukları hesaplandı.

3.2.5. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Örneklerin FTIR'ları saf KBr içinde disk hazırlanarak Mattson 1000 model infrared spektrometresi kullanılarak alındı.

3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

PIN'in ısıl bozunmaları ve kütle kayıpları, $\text{N}_{2(\text{g})}$ atmosferinde, 10°Cdk^{-1} ısıtma hızında, 30–900°C sıcaklık aralığında Perkin Elmer marka Diamod TG/DTA model termal analiz cihazı ile, MMT, O-MMT ve PIN/O-MMT numunelerinin termal bozunma ve kütle kayıpları ise $\text{N}_{2(\text{g})}$ atmosferinde, 10°Cdk^{-1} ısıtma hızında, 30–700°C sıcaklık aralığında TA Instruments TGA Q-5000 model termal analiz cihazı ile incelendi.

3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Palladyum kaplanmış PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitin yüzey yapılarının fotoğrafları değişik büyütme oranlarında, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde; altın kaplanmış MMT'nin yüzey yapısının fotoğrafları Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Bölümü laboratuvarlarında JEOL JSM 6060LV Model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

3.2.8. Element analizi

Örnek bileşimi hakkında bilgi edinmek amacıyla ile PIN, PIN/O-MMT nanokompozit ve O-MMT'nin CHN element analizleri, Elementar Analysensysteme GmbH

varioMICRO CHNS cihazı ile TÜBİTAK-ATAL laboratuvarlarında yapıldı. PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitte bulunan Fe, Perkin-Elmer Optima 5300 DV Model ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi) ile belirlendi.

Montmorillonitin kimyasal bileşimini belirlemek amacı ile element analizi, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Bölümü laboratuvarlarında JEOL JSM 6060LV-IXRF Systems model Enerji Dağılımlı X-ışını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS). EDS analizinde farklı noktalardan element analizi yapıp, ortalamaları kütlece yüzde olarak verildi.

3.2.9. X-ışını kırınımı cihazı

Toz halindeki MMT, O-MMT ve PIN/O-MMT nanokompozit numuneleri MTA X-RD laboratuvarında Bruker firması tarafından dizayn edilen D8-Discover X-ışınları kırınımı cihazı ile dalga boyu $\lambda = 0,15406$ nm olan $\text{CuK}\alpha$ ışınlarının birinci mertebeden ($n = 1$) kırınım açıları ölçülerek X-RD desenleri belirlendi (Radyasyon kaynağı tüp voltajı 40 kV, tüp akımı 40 mA, tarama hızı 6°s^{-1} ve tarama aralığı $2 \leq 2\theta \leq 70^\circ$).

Her pike karşılık gelen düzlemler arası $d_{\text{aralık}}$, X-RD desenlerindeki piklerden θ açıları alınarak Bragg tarafından türetilen $n\lambda = 2d\sin\theta$ şeklindeki bağıntıdan hesaplandı.

3.2.10. Öğütme işlemi

Vakum etüvünde kurutulmuş olan örnekler tanecik boyutunu küçültmek amacı ile. Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde bulunan üç boyutlu (X, Y, Z eksenlerinde dönebilen) bir bilyalı değirmen kullanılarak 16 saat süreyle öğütüldü.

3.2.11. Tanecik boyutu ölçümleri

Öğütülen örneklerin tanecik büyüklüğü, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Malvern Mastersizer E version

1.2 b Analyzer, 18 mm çapında He-Ne lazer kaynağına sahip Dinamik Işık Saçılımı Spektrometresi ile tayin edildi. Bu amaçla numuneler 20°C'deki saf su içerisinde dağıtıldı ve ölçümler boyunca sürekli karıştırıldı. Bu teknikte monokromatik ışık kaynağı numunenin bulunduğu hücre içerisine gönderilir ve saçılan ışığın şiddetinden dağılan tanecik boyutu Fraunhofer saçılma teorisine göre hesaplanır.

3.2.12. Dielektrik sabiti tayini

Numunelerin dielektrik sabitleri Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan HP 4192 A LF Empedans Analizörü cihazında Ohm yasasına göre potansiyel taraması yapılarak ölçüldü. Ölçümlerde 1,3 cm çapında ve kalınlıkları dijital kumpas ile belirlenen pelletler kullanıldı. Ölçümler 20°C sıcaklıkta ve 1-10000 kHz frekans aralığında gerçekleştirildi. Yapılan ölçümlerden elde edilen verilerden yararlanılarak örneklerin dielektrik sabitleri Eş. 3.2 kullanılarak hesaplandı:

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{d}{A} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

C: kapasitans,

ϵ_0 : boşluğun dielektrik sabiti,

ϵ : örneğin dielektrik sabiti,

d: numune kalınlığı,

A: numune yüzey alanını ifade etmektedir.

3.2.13. Gouy terazisi

PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitin gram başına manyetik süseptibilite (X_g) ölçümleri Sherwood Scientific, MKI Model Gouy terazisi ile 22°C sıcaklıkta yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks tüp içerisine yüksekliği 1,5 cm'den az olmayacak şekilde konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana

kadar beklenecek ölçümler alındı. Gram başına manyetik süseptibilite değerleri Eş.3.3 ile hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{std} l (R - R_0)}{1 \times 10^9 m} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte,

X_g : gram başına manyetik süseptibilite,

C_{std} : kalibrasyon sabiti,

R_0 : boş tüpün hassaslık değeri,

R : numune ve tüpün hassaslık değeri,

l : numunenin tüp içerisindeki boyu,

m : numunenin kütesini ifade etmektedir.

3.2.14. Çözünürlük testi

Örneklerin çözünürlük testleri, oda sıcaklığında ve çözücünün kaynama sıcaklığında farklı çözücüler kullanılarak yapıldı. Örneklerden 0,01g alınıp, 1 mL çözücü içerisinde karıştırıldı. Bu çalışmada denenen çözücüler ve alınan sonuçlar Çizelge 3.1'de verildi.

Çizelgede çözünenler için (+), çözünmeyenler için (-) ve kısmen çözünenler için ise (δ) işareti kullanıldı.

Çizelge 3.1. İndol, PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitinin çözünürlükleri

Çözücü		İndol	Poliindol	Kompozit
Etanol	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Etilasetat	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Aseton	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Metanol	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Asetonitril	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Su	Oda Sıc.	-	-	-
	K.N.	-	-	-
CCl ₄	Oda Sıc.	+	-	-
	K.N.	+	-	-
H ₂ SO ₄	Oda Sıc.	+	+	+
	K.N.	+	+	+
DMF	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
DMSO	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
1,4-dioksan	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Benzen	Oda Sıc.	+	-	-
	K.N.	+	-	-
HCl	Oda Sıc.	-	δ	δ
	K.N.	-	δ	δ
(C ₂ H ₅) ₂ O	Oda Sıc.	+	-	-
	K.N.	+	-	-

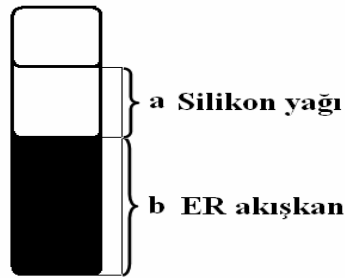
3.2.14. Süspansiyon hazırlanması

Öğütülerek belirli tanecik büyüklüğüne getirilen ve 1 gece 70°C’de vakum etüvünde kurutulan numunelerin, SO içerisinde çeşitli derişimlerde (c = %5, %10, %15, %20, %25 m/m) süspansiyonları hazırlandı ve aşağıda tarif edildiği şekilde çökeltme kararlılıklarına bakıldı. Ardından elektoreolojik çalışmalara geçildi.

3.2.15. Çökelme kararlılığı

Numunelerin koloidal kararlılıklarının tayini amacıyla SO içerisinde hazırlanan süspansiyonlar, 25°C'daki sabit sıcaklık su banyosunda 25 gün süreyle bekletildi. Koloidal kararlılığa derişimin etkisini incelemek amacıyla çeşitli derişimlerde hazırlanan süspansiyonlarda (c = %5, %10, %15, %20 ve %25 m/m) çalışıldı. İlk çökelmenin görüldüğü gün süspansiyonun koloidal kararsızlık süresi olarak tespit edildi. Eş. 3.4'den yararlanarak çökelme kararlılığı oranları hesaplandı.

$$\text{Çökelme Oranı} = \frac{b}{(a+b)} \times 100 \quad (3.4)$$



Şekil 3.2. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökmenin şematik gösterimi

3.2.16. Akış ölçümleri

Süspansiyonların akış ölçümleri iki paralel pirinç levha elektrot arasında 0,0–1,7 kV/mm aralığında 0,083 kV/mm artışlarla değişen değerlerdeki elektrik alanda, akış süreleri bir dijital kronometre ile ölçülerek belirlendi. Akış ölçümlerinde elektrot genişliği 1,0 cm, elektrotlar arası mesafe 0,6 cm, elektrotlar arasındaki madde yüksekliği 2,0 cm ve ölçümün yapıldığı sıcaklık 25°C olarak kaydedildi. Elektrik alan uygulandığında 0–10 kV aralığında güç üretebilen Fug Electronics model yüksek gerilim kaynağı kullanıldı.

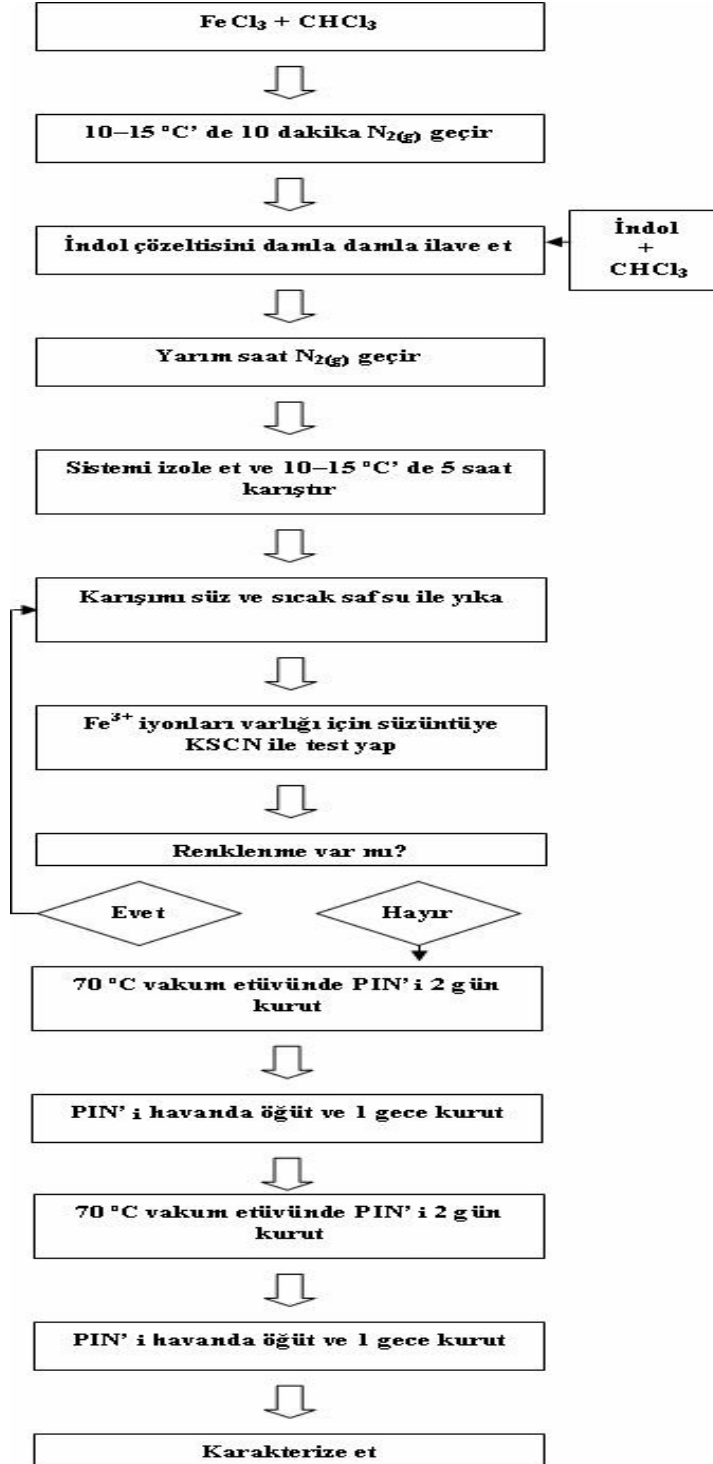
3.2.17. Elektroeometre ile yapılan ölçümler

Bir önceki çalışmada paralel levha elektrotlar ile ER aktif oldukları belirlenen ve eşik enerjileri hesaplanan süspansiyonların, ER aktiviteleri üzerine kayma hızı, derişim,

sıcaklık, zaman, elektrik alan kuvveti ve frekansın etkileri araştırıldı. Bu amaçla Thermo-Haake RS600 model, 0,001–1500 s⁻¹ aralığında kayma hızı sağlayabilen, 35 mm çapında paralel plakalı tork elektroeometre kullanıldı. Kütlece beş farklı derişimde hazırlanan süspansiyonların ER davranışları üstteki parametrelerin bir fonksiyonu olarak ölçülerek değerlendirildi.

3.3. Poliindol (PIN) Sentezi

Kimyasal yöntemle PIN sentezinde, dopant olarak FeCl₃ ve çözücü olarak CHCl₃ alındı. Polimerleşme için n_{monomer}:n_{tuz} oranı 1:2,3 olacak şekilde alındı. Bu amaçla 1,82 g indol ve 5,79 g susuz FeCl₃ kullanıldı. Önce FeCl₃ üç boyunlu balona konulup, üzerine 35 mL CHCl₃ eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında 10–15°C aralığında karışırken ortamdaki N_{2(g)} geçirilmeye başlandı. N_{2(g)} ilk 10 dk geçtikten sonra, 15 mL CHCl₃ ile hazırlanan indol çözeltisi damlatma hunisinden damla damla balonun içerisine eklendi. Bu karışımdan yarım saat daha N_{2(g)} geçirildikten sonra 5 saat ortam sıcaklığı 10–15°C aralığında tutularak karıştırıldı. Süre sonunda oluşan PIN, gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompu vasıtasıyla 90°C'daki sıcak saf su ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi eklenerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar yıkamaya devam edildi. Elde edilen PIN vakum etüvünde 70°C'da 48 saat süre ile kurutuldu. Ürün havanda dövüldükten sonra bir gece daha etüvde kurutuldu. Koyu haki yeşil renkte 1,61 g ürün elde edildi. Kütlece %88 verimle PIN sentezlendi. PIN sentezinin akış diyagramı Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. PIN sentezi akış diyagramı

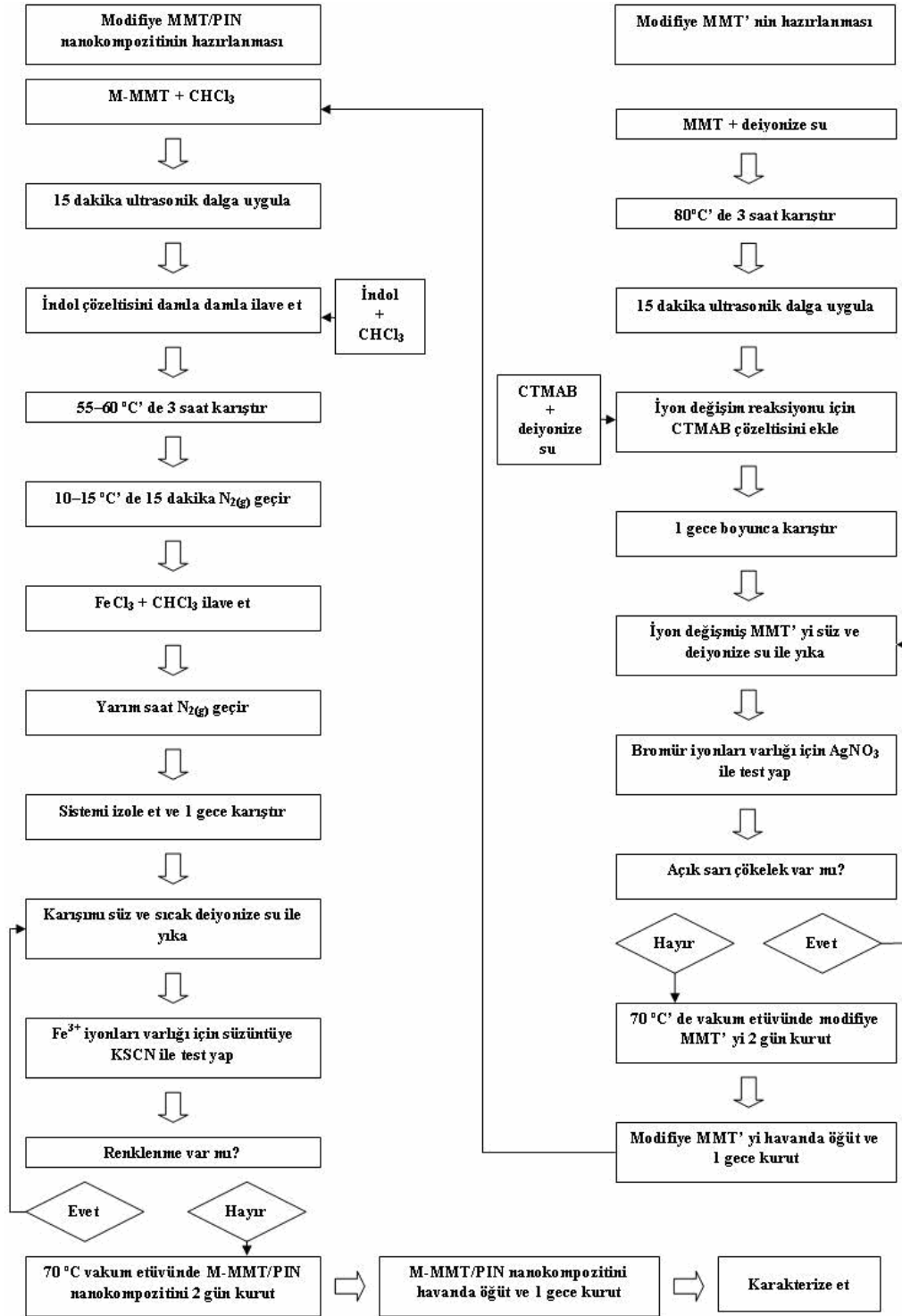
3.4. MMT'nin Modifiye Edilmesi

MMT'nin tabakalar arasındaki katyonlarının katyon değişim prosesi ile setiltrimetilamonyum iyonu (CTMA) kullanılarak yer değiştirme işlemi için önce 250 mL deiyonize suda 3 g MMT 80°C'da geri soğutucu altında 3 saat boyunca karıştırıldı. 15 dakika ultrasonik dalga ($v = 35$ Hz) uygulandıktan sonra 1,318 g setiltrimetilamonyum bromürün (CTMAB) 100 mL sıcak deiyonize sudaki çözeltisi damlatma hunisi ile MMT süspansiyonuna damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 80°C'da 1 gece boyunca devam edildikten sonra karışım gouch krozesinden (gözenek no: 4) süzülüp fazla yüzey aktif maddeyi uzaklaştırmak amacı ile deiyonize su ile yıkandı. Süzüntü 0,1 M $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ ile test edilip açık sarı AgBr çökeltisi vermeyene kadar yıkama işlemine devam edildi. Son ürün 70°C'da vakum etüvünde 48 saat kurutulduktan sonra havanda dövülüp 1 gece daha etüvde kurutuldu ve organo-montmorillonit (O-MMT) elde edildi Modifikasyon prosesi akış diyagramında gösterilmiştir (Şekil 3.4).

3.5. PIN/O-MMT Nanokompozitin Sentezi

Yerinde polimerleşme ile nanokompozit sentezinde, dopant olarak FeCl_3 ve çözücü olarak CHCl_3 kullanıldı. Nanokompozit sentezi için, $n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}}$ oranı 1:2,3 olarak alındı. Bu amaçla 1,93 g indol ve 6,15 g susuz FeCl_3 kullanıldı. Önce 0,3 g O-MMT üç boyunlu balona konulup, üzerine 35 mL CHCl_3 eklendi. O-MMT'nin CHCl_3 içerisinde tamamen dağılmasını sağlamak amacıyla 15 dk ultrasonik dalga ($v = 35$ Hz) uygulandı. Ardından 15 mL CHCl_3 içerisinde çözünmüş 1,93 g indol damlatma hunisinden balona damla damla ilave edildi. Bu karışım geri soğutucu altında 55–60°C'da üç saat karıştırıldı. Ardından sıcaklık 10–15°C'a düşürülüp, karışımdan 15 dk $\text{N}_{2(\text{g})}$ geçirildikten sonra 6,15 g $\text{FeCl}_3/20$ mL CHCl_3 karışımı üç boyunlu balona ilave edildi. Sistemden yarım saat daha $\text{N}_{2(\text{g})}$ geçirildikten sonra 1 gece $T = 10\text{--}15^\circ\text{C}$ 'da tutularak karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan nanokompozit gouch krozesi (gözenek no: 4) kullanılarak su trompunda 90°C'daki sıcak deiyonize su ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. En son süzüntüye KSCN çözeltisi ilave edilerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülmeyene kadar kompoziti yıkamaya

devam edildi. Elde edilen ürün vakum etüvde 70°C'da 48 saat kurutuldu. Ürün havanda dövüldükten sonra bir gece daha etüvde bekletildi. Haki yeşil renkte 1,92 g ürün elde edildi. Nanokompozitteki indolün polimerleşme verimi %84 olarak bulundu. %85 olarak amaçlanan nanokompozitteki PIN miktarı ise %84,4 olarak hesaplandı. Nanokompozit sentezinin akış diyagramı topluca Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. MMT'nin modifikasyonu ve nanokompozit sentezi akış diyagramı

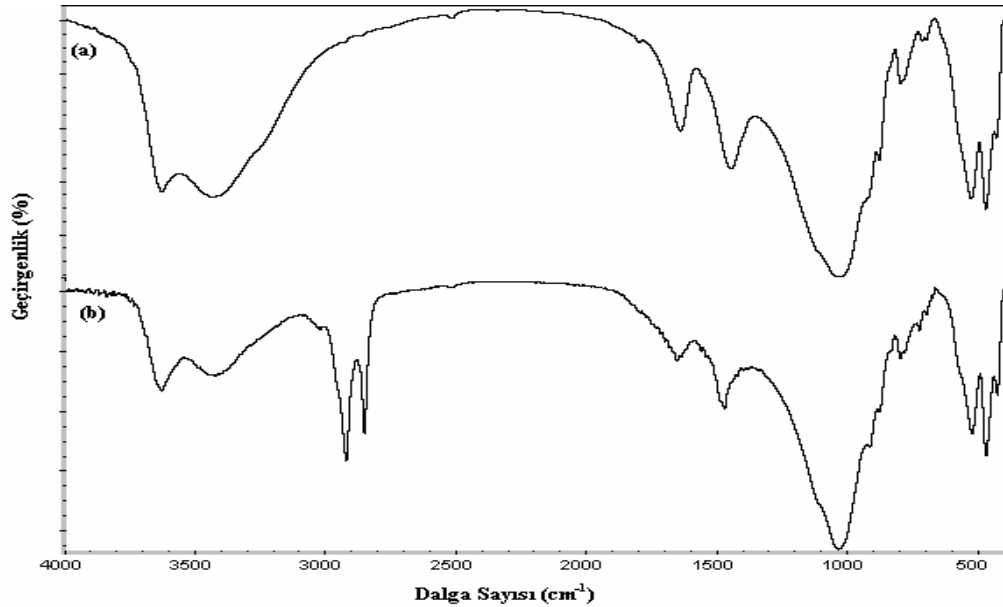
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1 FTIR Analizi

Montmorillonit, CTMAB ile modifiye edilmiş MMT (O-MMT), PIN ve PIN/O-MMT nanokompozit numunelerinin yapı analizleri FTIR spektrometresi ile yapıldı, sonuçlar aşağıda irdelendi.

4.1.1. MMT ve O-MMT'nin FTIR analizi sonuçları

MMT ve O-MMT'nin FTIR spektrumları Şekil 4.1 (a, b)'de, elde edilen veriler ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. (a) O-MMT'nin FTIR spektrumu, (b) MMT'nin FTIR spektrumu

Infrared spektroskopisi killerin yüzeyine bağlı su moleküllerinin incelenmesinde temel yöntemlerden birisidir. MMT'nin FTIR spektrumunda gözlenen titreşim bandları incelenecek olursa; 3628 cm^{-1} 'de gözlenen pik MMT'nin kristalin örgüsündeki -OH grubunun gerilme titreşimini göstermektedir. Bu pik smektitler grubuna dahil killer için oktahedral tabakadaki Al'nin tipik Al-Al-OH gerilme titreşimini gösterir [94]. 3429 cm^{-1} 'de gözlenen daha yayvan band ise kilde

adsorplanmış suyun H–OH gerilme titreşim bandıdır. 1645 cm^{-1} 'deki pik ise H-OH eğilme titreşim bandına karşılık gelmektedir. 1041 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik, 527 cm^{-1} ve 469 cm^{-1} 'de gözlenen pikler killerin karakteristik pikleri olup sırası ile Si-O gerilme ve Si-O-Si eğilme titreşim bandlarına karşılık gelmektedir. 1452 cm^{-1} 'de gözlenen pik kil dışı minerallerden CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 'deki CO_3^{2-} 'deki C=O pikine karşılık gelebilir [98].

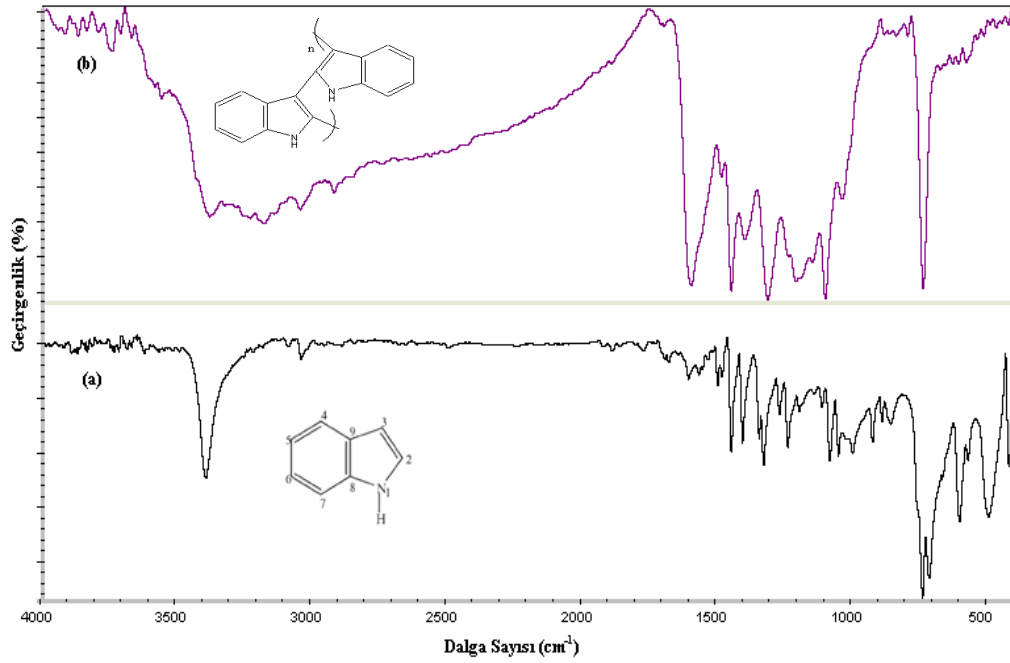
Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'e bakıldığında O-MMT'nin FTIR spektrumu verileri bazı farklılıkların dışında MMT ile benzerlik göstermektedir. 2829 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} 'de gözlenen pikler yüzey aktif maddeden kaynaklanan $-\text{CH}_2$ gruplarının simetrik ve asimetric gerilme titreşim bandlarına karşılık gelmektedir. Bunun yanında Şekil 4.1'e bakıldığında $-\text{OH}$ ve H-OH gerilme titreşim bandlarının şiddetinin O-MMT'de azalmış olduğu görülmektedir. Bu da kilin organofilik karakter kazandığını ve ayrıca modifikasyonun gerçekleşmiş olduğunu işaret etmektedir [96].

Çizelge 4.1. MMT ve O-MMT'nin FTIR spektrumu verileri

Titreşim Türü	MMT Dalga Sayısı (cm^{-1})	O-MMT Dalga Sayısı (cm^{-1})
O-H gerilmesi	3628	3628
H-OH gerilmesi	3429	3429
$-\text{CH}_2$ gerilmesi	-	2928 ve 2851
H-O-H eğilmesi	1645	1658
C=O (CO_3^{2-})	1452	-
$-\text{CH}_2$ eğilmesi	-	1478
Si-O eğilmesi	1041	1041
(Al-Mg)-OH eğilmesi	797	797
Si-O-Si eğilmesi	527 ve 467	521 ve 470

4.1.2. PIN'in FTIR analizi sonuçları

İndol ve PIN'in FTIR spektrumları Şekil 4.2.'de; PIN'in FTIR verileri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.



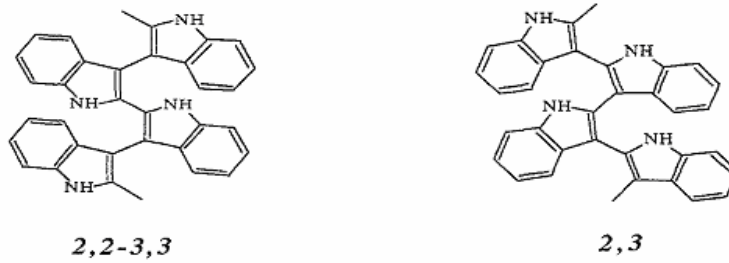
Şekil 4.2. (a) İndol, (b) PIN'in FTIR spektrumları

Çizelge 4.2. PIN'in FTIR spektrum verileri

Titreşim	N-H	C=C	C ₆ H ₆	C ₂ -C ₃ ve N-H	C ₂ -C ₃	C-N	C-H
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	3385	1602	1454	1404	1319	1208 ve 1106	746

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi, PIN için elde edilen değerlerden polimerleşmenin gerçekleştiği desteklenmekte ve oluşan PIN'in yapısı açıklanabilmektedir. PIN'in FTIR spektrumunda (Şekil 4.2b) 3385–3000 cm⁻¹ aralığında görülen yayvan pik indol monomerinde (Şekil 4.2a) mevcut olan aynı dalga sayısındaki singlet bandın polimerleşme sonucu konjugasyon etkisiyle yayvanlaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu band N–H gerilme bandını göstermekte olup, indoldeki N–H grubunun polimerleşme sırasında monomerler arasındaki bağlara katılmadığını göstermektedir. İndolde 1503 cm⁻¹'de gözlenen C₂=C₃ bandı PIN'de 1602 cm⁻¹'e kaymıştır. Bunun yanında 1454 cm⁻¹ ve 1215 cm⁻¹'de gözlenen pikler benzen halkasından kaynaklanmakta olup, benzen halkasının polimerleşmeye katılmadığını göstermektedir. İndolde gözlenen 746 ve 722 cm⁻¹'deki dublet pik C₂–H ve C₃–H

bağlarının düzlem dışı deformasyonundan kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme ile PIN sentezlenen bir çalışmada [11] indol için elde edilen FTIR spektrumunda aynı şekilde dublet gözlenmiştir. PIN’de bu piklerin bulunmaması polimerleşmenin indolde 2,3 pozisyonu üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir. PIN’deki bu yapının düzenli ya da rastgele olup olmadığını belirlemek mümkün değildir. PIN için literatürde önerilen olası yapılar Şekil 4.3’de görülmektedir [20, 97].



Şekil 4.3. PIN için önerilen olası yapılar [20]

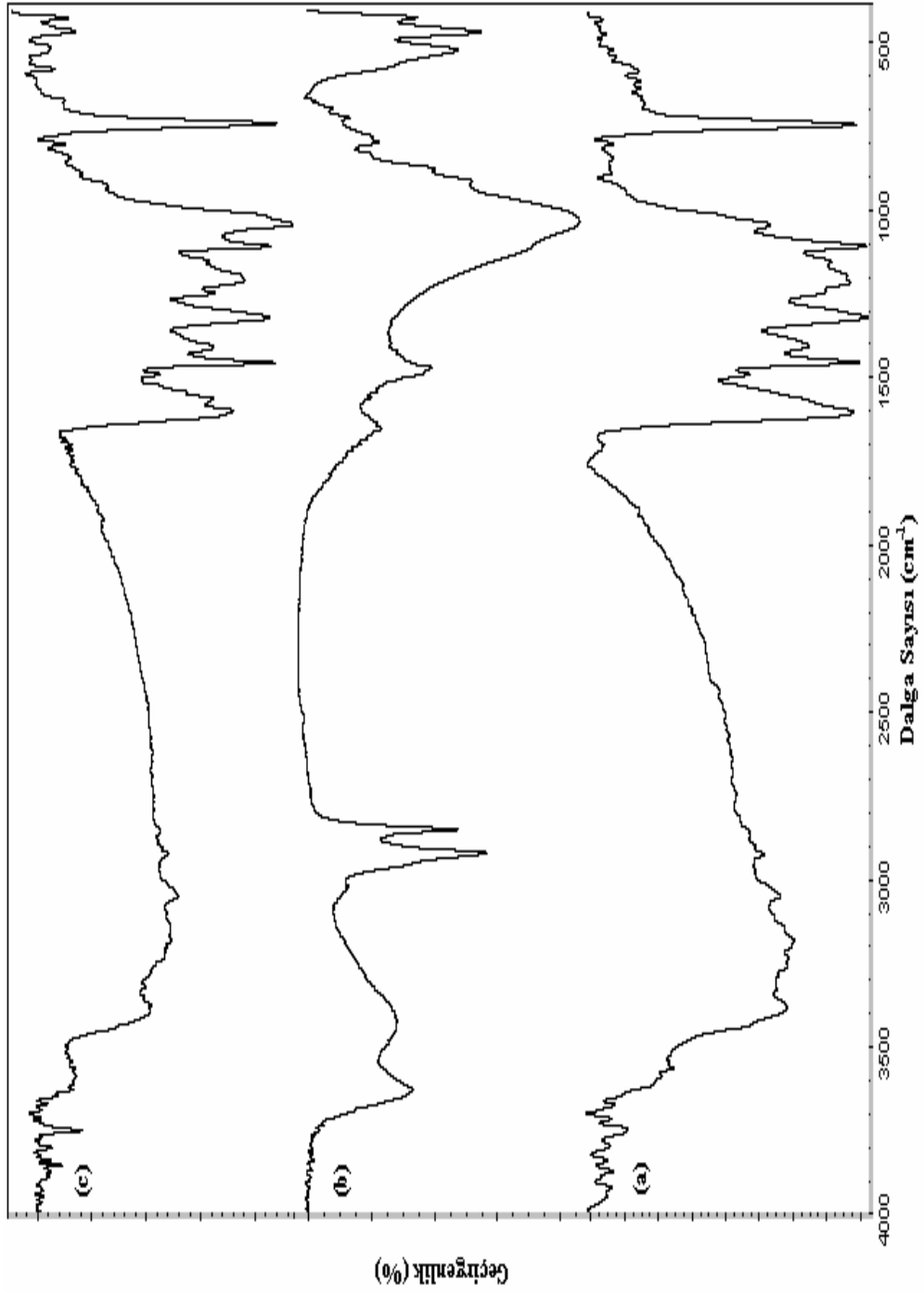
Sonuç olarak bizim gerçekleştirdiğimiz PIN sentezinde de benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığı, N–H grubunun korunduğu ve C₂–C₃ gerilmesinden dolayı polimerleşmenin 2,3 mekanizması üzerinden yürüdüğü sonucuna varıldı.

4.1.3. PIN/O-MMT nanokompozitin FTIR analizi sonuçları

PIN/O-MMT nanokompoziti için elde edilen FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.4’de; bu spektrumlardan elde edilen FTIR verileri ise Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. PIN/O-MMT’ ın FTIR spektrum verileri

Titreşim	-OH	N-H	C=C	C ₆ H ₆	C ₂ -C ₃ ve N-H	C ₂ -C ₃	C-N	Si-O	C-H	Si-O-Si
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	3609	3375	1606	1459	1407	1317	1201 ve 1112	1041	746	521 ve 470



Şekil 4.4. (a) PIN'in FTIR spektrumu, (b) O-MMT'nin FTIR spektrumu, (c) PIN/O-MMT'in FTIR spektrumu

PIN/O-MMT nanokompoziti için elde edilen FTIR spektrumunda, PIN’de olduğu gibi 3375 cm^{-1} ’de N–H gerilme bandının varlığı söz konusudur. Fakat bu bandın şiddeti PIN’dekine göre düşüktür. PIN/O-MMT nanokompoziti içerisindeki MMT’nin varlığını destekleyen bandlar da bulunmaktadır: 3609 cm^{-1} ’deki band kristalin örgüdeki –OH grubunun gerilme titreşim bandına karşılık gelmektedir. Bunun yanında killerin karakteristik bandlarından 1041 cm^{-1} ’de Si–O gerilme titreşim bandı, 521 ve 470 cm^{-1} ’de Si–O–Si eğilme titreşim bandları da gözlenmektedir. 746 cm^{-1} ’deki band da PIN’de olduğu gibi polimerleşmenin 2,3 pozisyonu üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir. Benzenin indol birimleri arası bağa katılmadığını, aromatik C=C gerilmesine karşılık gelen 1606 ve 1459 cm^{-1} ’deki piklerde kanıtlamaktadır.

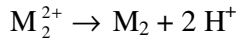
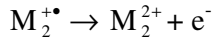
Sonuç olarak, PIN/O-MMT nanokompoziti için elde edilen FTIR spektrumunda PIN ile benzerlikler olmakla birlikte, nanokompozitteki MMT’den gelen grupların etkisiyle bazı kaymalar tespit edilmiştir. Bu kaymalar neticesinde, bazı piklerin yerleri değişmiş, ancak kompozit yapısında hem MMT hem de PIN olduğunu kanıtlayan pikler gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre PIN ve MMT’nin uyumlu karışımlar oluşturdukları tespit edildi.

4.2. PIN’in Polimerleşme Mekanizması

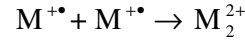
PIN’in FTIR spektrumundan elde edilen sonuçlardan yararlanarak, merlerin 2,3 bağlanması sonucu polimer zincirlerinin olduğu araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [98]. PIN’in polimerleşmesinin sadece 2,3 bağlanması ile değil 1-3, 2-4, 2-5, 2-6, 2-7 gibi bağlanmalar ile de olabileceği bilinmektedir. Fakat polimerin genellikle 2-3 bağlanması üzerinden olduğu kabul edilmektedir [99]. Polimerleşme meydana gelirken C–N ve N–N bağlarını içeren yapılar oluşmakla birlikte bunların yüksek enerjiye sahip oldukları bulunmuştur. Yüksek enerji sebebiyle N atomu içeren bağlanmaların meydana gelme ihtimali düşük tutulmaktadır. FTIR çalışmalarının yanı sıra termodinamik ve kinetik çalışmalar da polimerleşmede monomerler arası bağların N atomu içermediğini göstermiştir. Kinetik çalışmalara dayanarak polimerleşmenin C_2 – C_3 arasındaki bağ üzerinden ilerlemesinin uygun olduğu önerilmiştir [17]. Araştırmacılar, teorik çalışmalar neticesinde PIN’in

polimerleşmesi ile ilgili iki ana mekanizma önermişlerdir. Bu mekanizmalardan ilki, polimerleşmenin radikal (M^{\bullet})–nötral monomer (M) büyümesi ile oluştuğu, diğeri ise radikal (M^{\bullet})–radikal (M^{\bullet}) monomer büyümesi ile meydana geldiğidir. Her iki mekanizmada aşağıda görülmektedir.

1. yol



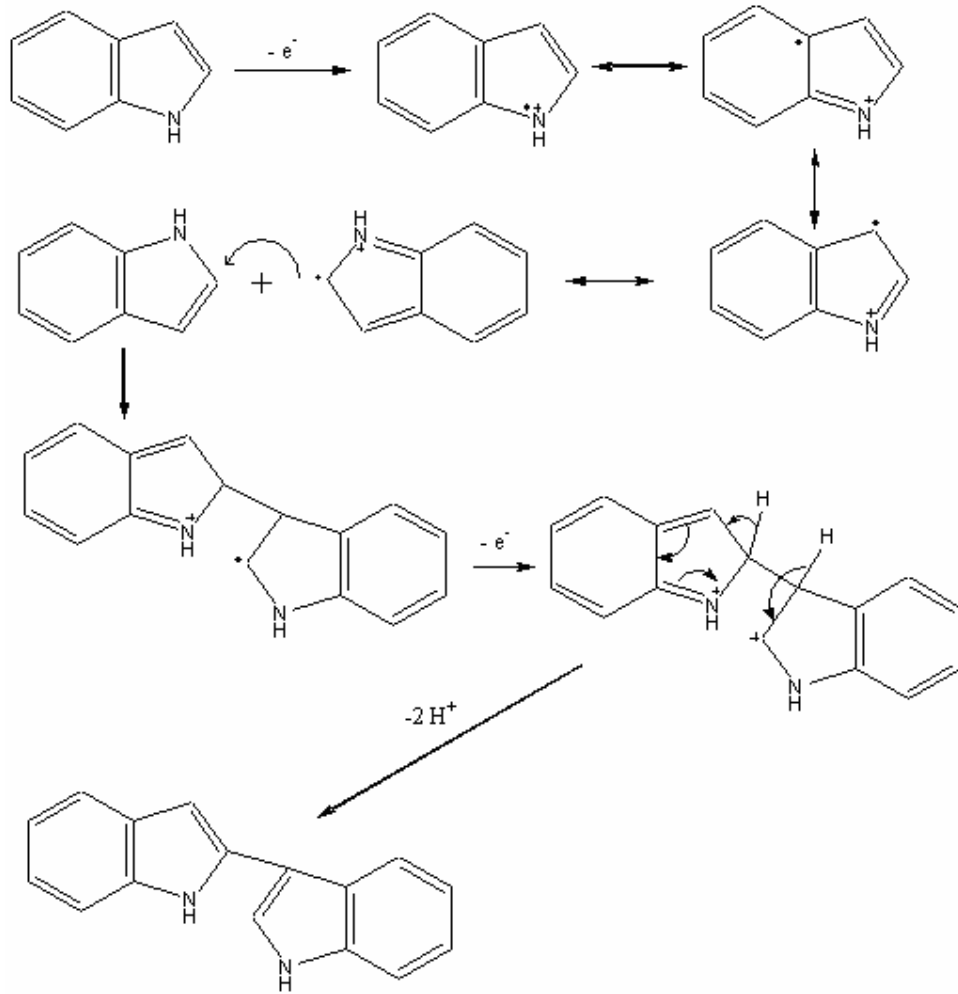
2. yol



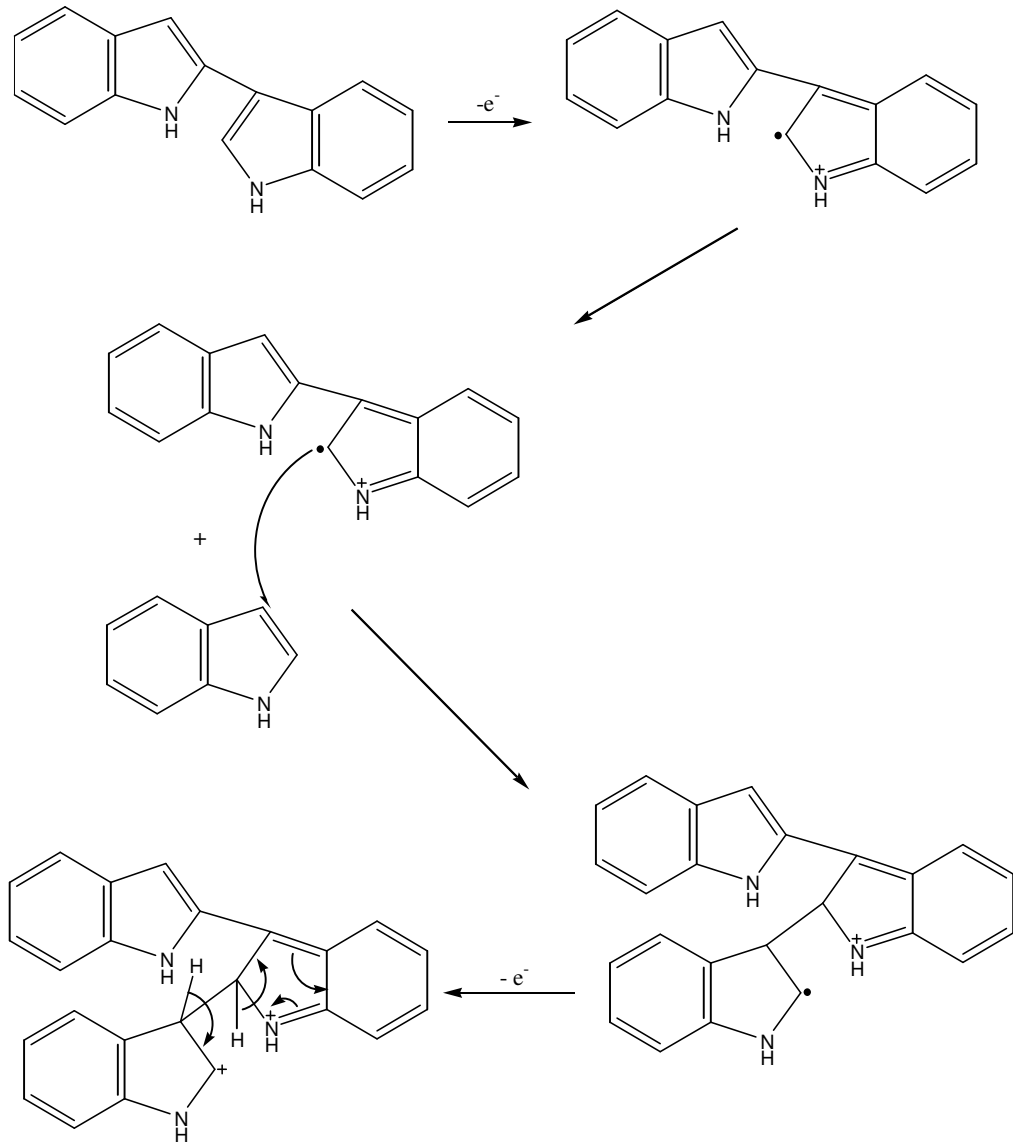
Yurtsever ve ark. [99], indolün polimerleşme mekanizması üzerine yaptıkları bir çalışmada, polimerleşmenin 2,3 mekanizması ve radikal-radikal katılması yolu ile gerçekleştiğini önermişlerdir. Buna gerekçe olarak ise radikal monomere saldırdığında tepkime ekzotermik olarak gerçekleşirken, radikal radikale saldırdığında tepkimenin endotermik olarak gerçekleşmesi gösterilmiştir.

Talbi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda [17, 100], büyüme reaksiyonunun radikal kanyonlarla nötral monomerler arasında olduğunda polimer zincirindeki monomer bağlantılarının kontrol edilebildiğini, daha düzenli yapıların oluşabileceğini belirtmişlerdir. Buna dayanarak polimerleşmenin radikal–nötral monomer üzerinden yürüdüğü önerilmiştir. Aynı çalışmalarda, polimerleşmenin sonlanmasının ise aktif merkezlerin birleşerek sönmülmesi ile meydana geldiği belirtilmiştir.

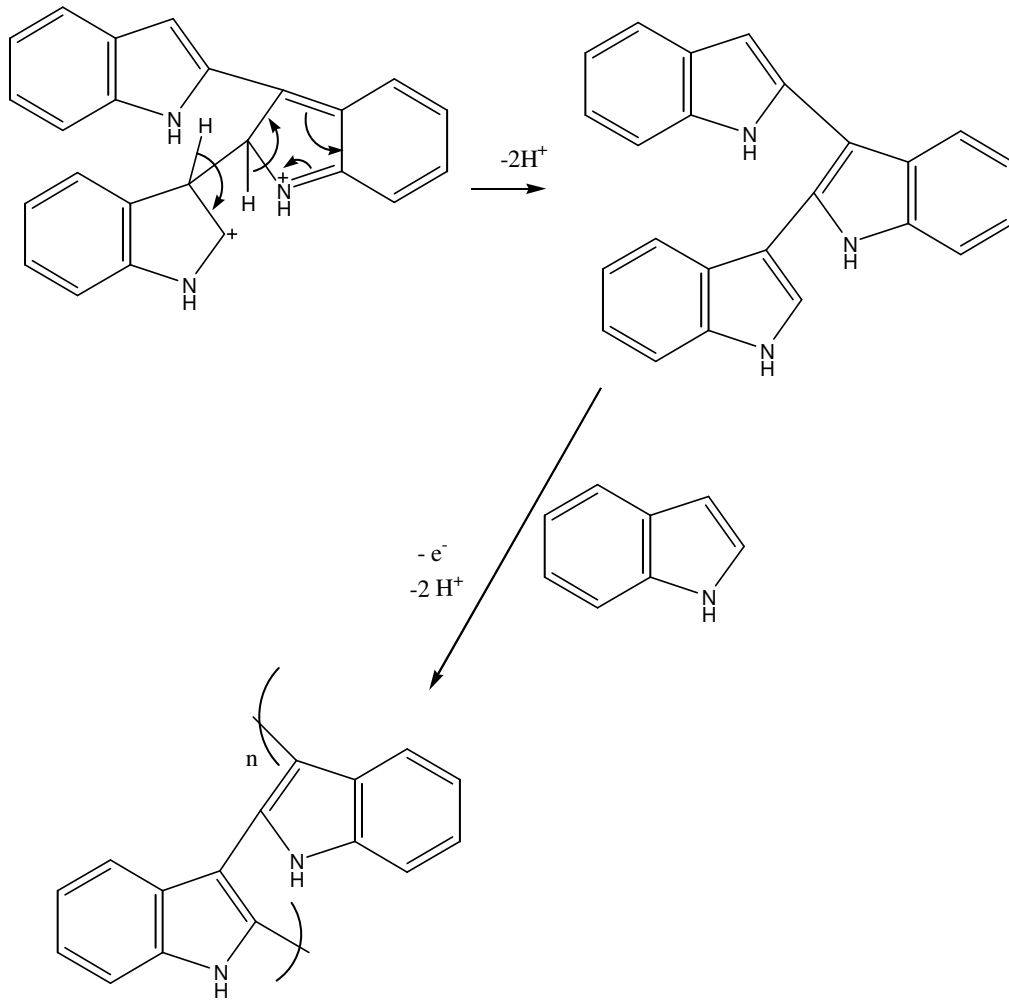
Yapılan çalışmalar ışığında, bu çalışmada elde edilen PIN'in polimerleşme mekanizmasının 2,3 mekanizması üzerinden yürüdüğü sonucuna ulaşıldı. Buna göre önerilen polimerleşme mekanizması Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. 2,3 mekanizması iki ayrı şekilde meydana gelebilir. Bunlardan birincisi Şekil 4.5'de gösterilen radikalın nötral moleküle saldırması şeklinde, ikincisi ise Şekil 4.6'da gösterildiği gibi radikalın radikalle birleşmesi şeklinde gerçekleşir.



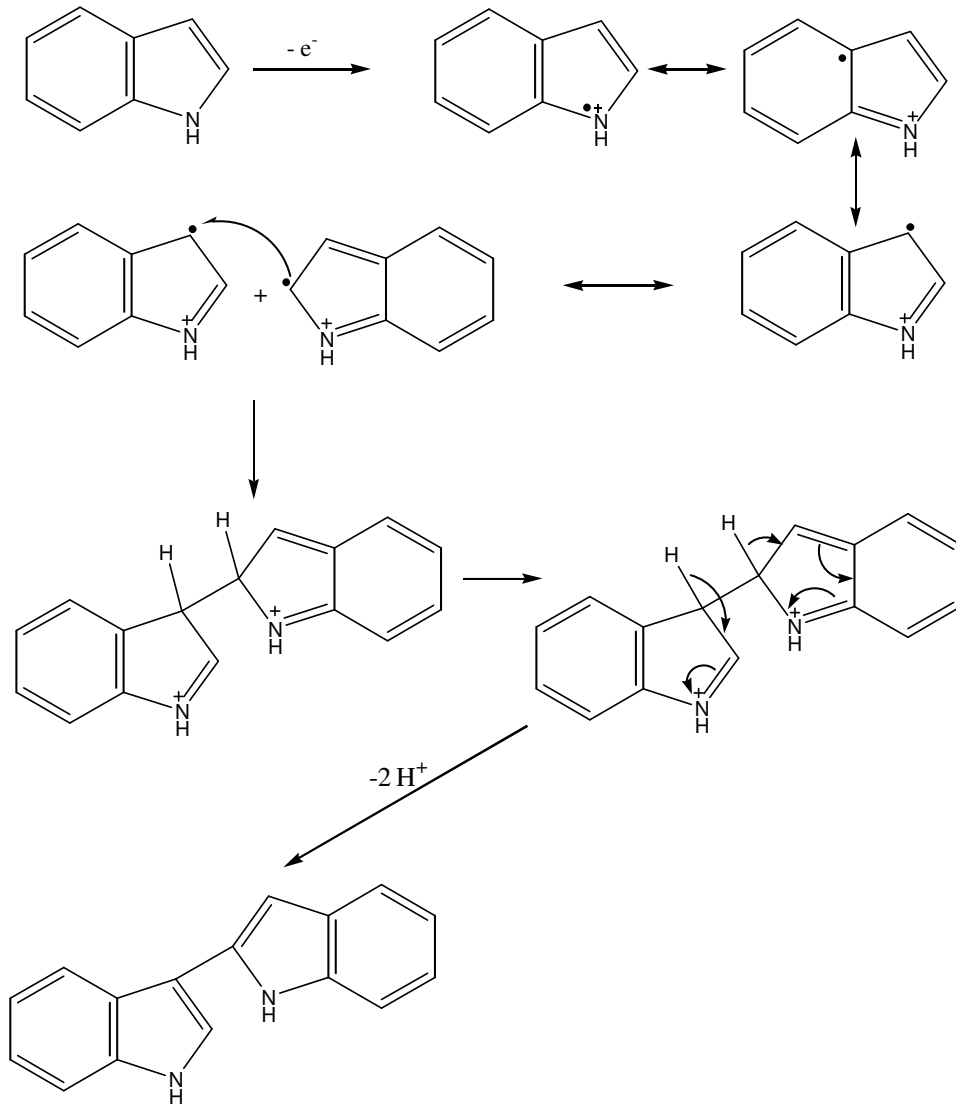
Şekil 4.5. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması



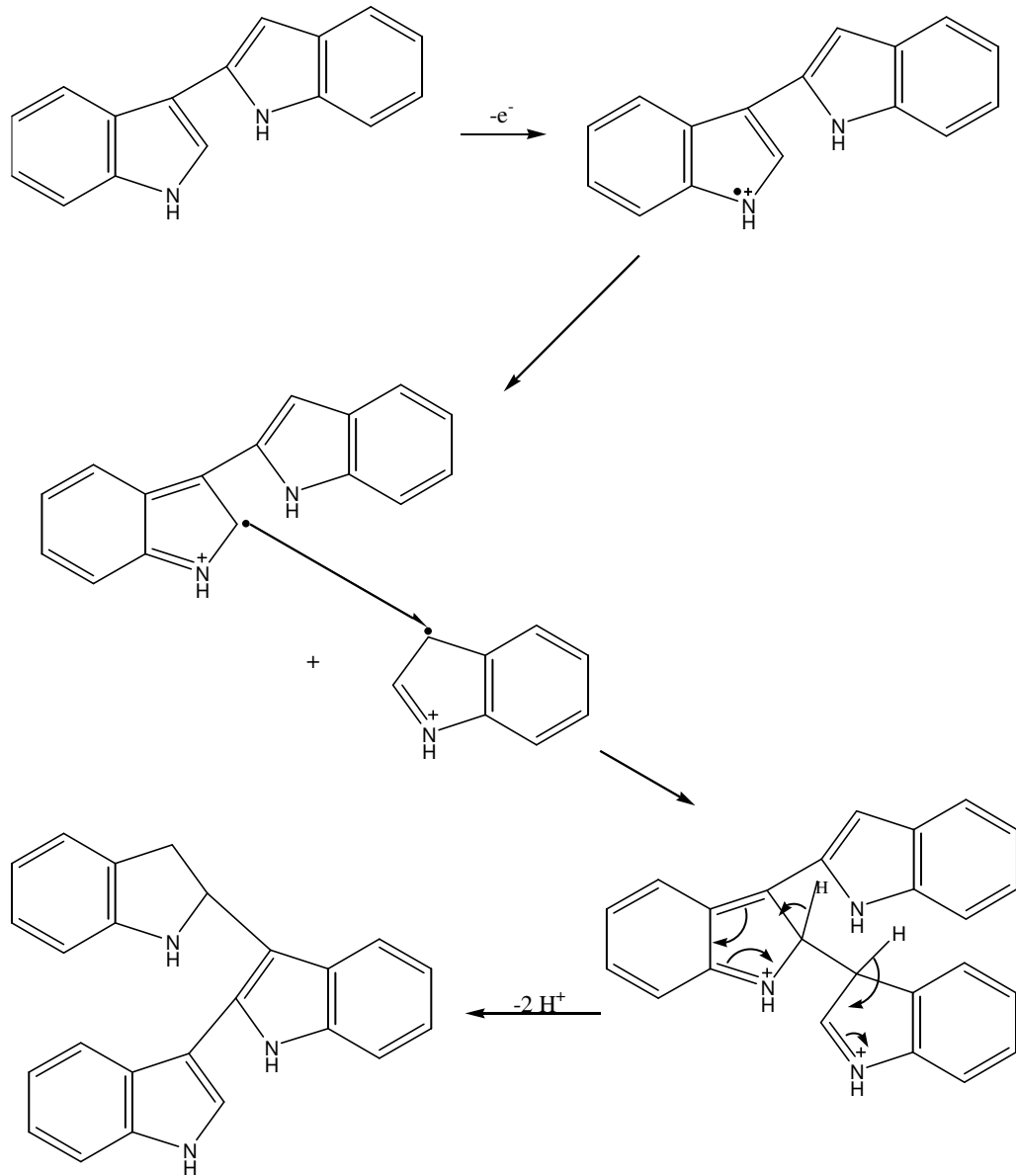
Şekil 4.5. (devam)



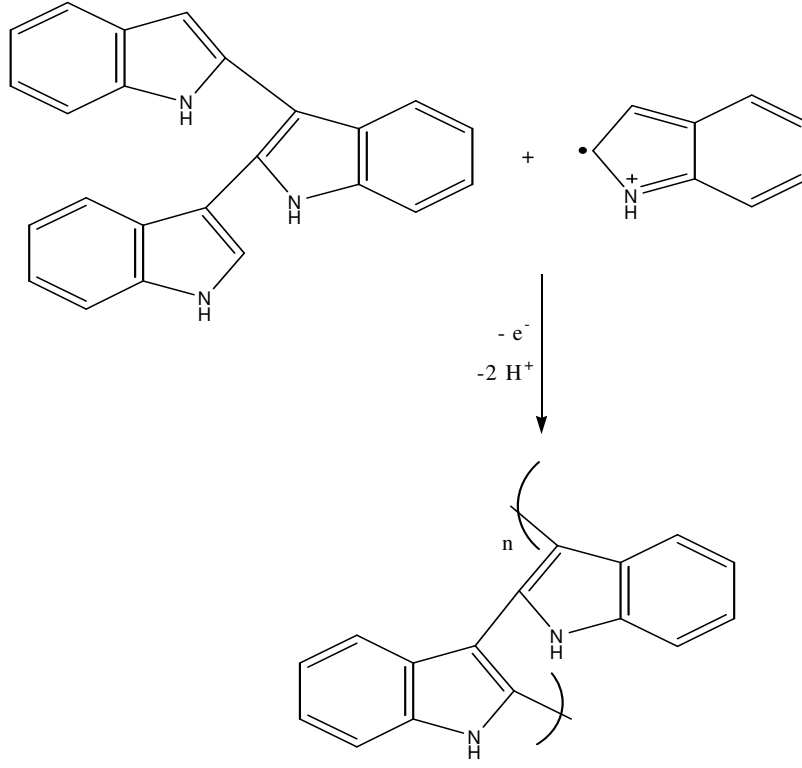
Şekil 4.5. (devam)



Şekil 4.6. PIN'in 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal monomer yolu ile polimerleşme mekanizması



Şekil 4.6. (devam)



Şekil 4.6. (devam)

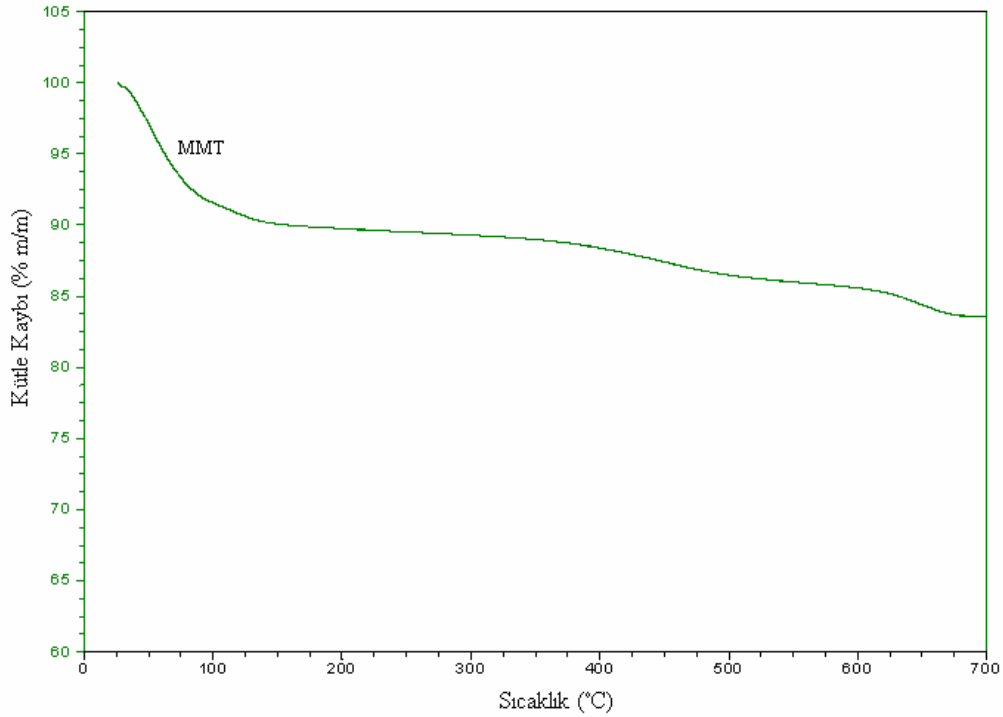
4.3. Termal Analiz Sonuçları

Montmorillonit, O-MMT, PIN ve PIN/O-MMT nanokompozit numunelerinin ısıl bozunmaları termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi ve MMT için elde edilen termogram Şekil 4.7’de, O-MMT, PIN ve PIN/O-MMT nanokompozit için elde edilen termogramlar ise Şekil 4.8’de topluca verildi. O-MMT, PIN ve PIN/O-MMT nanokompozit için ayrı ayrı elde edilen TGA eğrileri ise sırasıyla Ek-2, Ek-3, Ek-4’de verildi.

4.3.1. MMT’nin termal analiz sonuçları

Termogravimetrik analizler killerin su içeriği ve salıverme durumu ile ilgili fiziksel özelliklerini belirlemede yararlıdır ve eski olmasına rağmen potansiyel olarak kullanışlı bir yöntemdir.

MMT'nin TGA eğrisi Şekil 4.7'de, elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve kalan madde miktarları ise Çizelge 4.4'de verilmiştir.

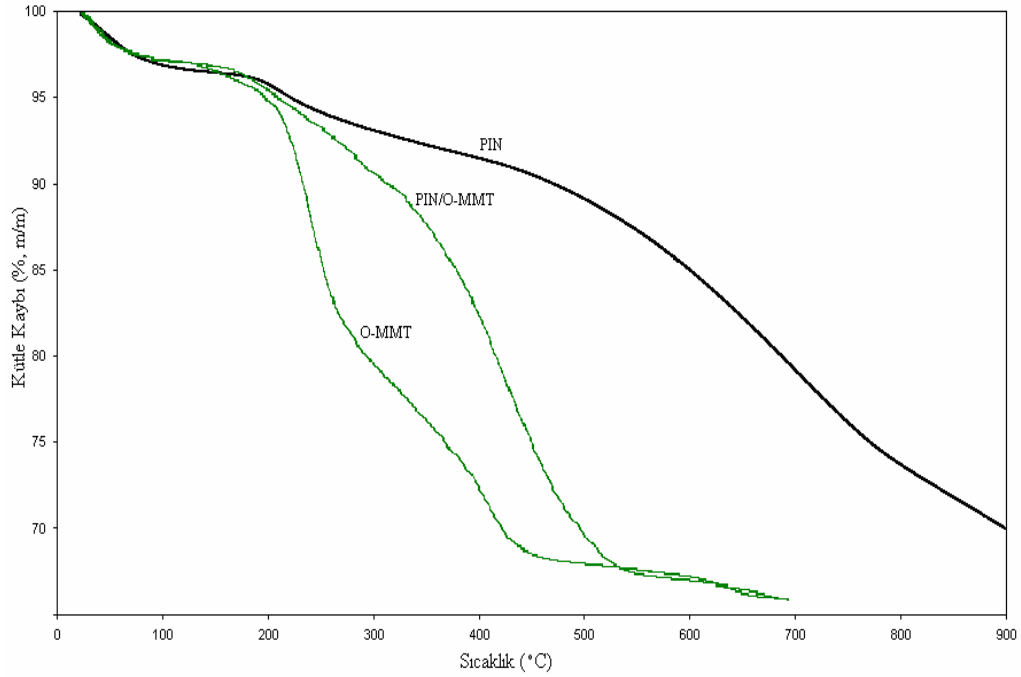


Şekil 4.7. MMT'nin TGA eğrisi

MMT'nin TGA eğrisinde (Şekil 4.7) üç aşamada kütle kaybı gözlenmektedir. Birinci aşamada; 110°C'nin altında MMT'nin yüzeyindeki adsorbe suyun ve 110–200°C aralığında tabakalar arası bağlı suyun uzaklaşmasından (dehidratasyon) kaynaklanan kütlece %10,4'lük kayıp meydana gelmiştir. Yüzeyde tutunan su bütün kil mineralleri için benzerdir fakat kristalin yüzey alanının bir fonksiyonu olarak değişebilir ve daha küçük kristaller daha fazla su tutma eğilimindedirler. İkinci ve üçüncü aşama olan sırasıyla 368–528°C ve 596–672°C aralığında gözlenen kütle kayıpları, kristalin örgüdeki –OH gruplarından kaynaklanan kristalin suyun (dehidroksilasyon) uzaklaşmasından dolayıdır ve artık kristalin yapı bozulmaya başlamıştır. 400–800°C aralığında kristaldeki hidrojen bağlarının kuvvetine bağlı olarak farklı sıcaklıklarda kristalin su uzaklaşabilir. Dioktahedral, demirce zengin mineraller kristalin suyunu daha düşük sıcaklıklarda kaybederken alümina smektitler

daha yüksek sıcaklıklarda kaybederler [101]. İkinci aşamada ve üçüncü aşamada sırasıyla kütlece %3,6'lık ve %2,4'lük kütle kaybı meydana gelmiştir.

O-MMT, PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitin TGA eğrileri Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. O-MMT, PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitin TGA eğrileri

4.3.2. O-MMT'nin termal analiz sonuçları

O-MMT'nin Şekil 4.8'deki TGA eğrisine bakıldığında dört aşamada kütle kaybı gözlenmektedir. Birinci aşamada; 110°C'nin altında MMT'nin yüzeyine adsorbe suyun ve 110–175°C aralığında tabakalar arası bağlı suyun uzaklaşmasından (dehidratasyon) kaynaklanan kütle kayıpları kütlece %3,7 olarak belirlendi. MMT ile karşılaştırıldığında daha az kütle kaybının gözlenmesi bize modifikasyonun gerçekleştiğini, kil yüzeyinin ve tabakalar arasının hidrofobikleştiğini gösterir [102, 96]. İkinci aşama olan 212–276°C aralığında yüzey aktif maddenin bozunmaya başlaması söz konusu olup bu sıcaklık aralığında %18,6'lık bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bunu takiben üçüncü aşamada 372–448°C aralığında yüzey aktif

maddenin yanında MMT'nin kristalin suyu da uzaklaşır, buna karşılık gelen kütle kaybı %9,7 dir. Son aşama olan 618°C'nin üzerinde ise MMT'de dehidroksilasyon devam etmektedir ve buna karşılık gelen kütle kaybı ise %1,8'dir. 700°C'de ise geriye kütlece %66,1 artık kalmıştır.

4.3.3. PIN'in termal analiz sonuçları

Şekil 4.8 incelendiğinde PIN'in üç basamakta kütle kaybı gösterdiği görülmektedir. 100°C'nin altındaki kütle kaybı polimer yapısında adsorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 183–244°C aralığındaki ikinci kütle kaybında polimer yapısındaki dopant anyonları (Cl⁻) uzaklaşmaktadır ve bunu takiben 526–783°C aralığındaki kütle kaybı ise PIN zincirlerinin degradasyonundan kaynaklanmaktadır [103]. TGA işlemi sonunda kalan madde miktarı ise %70 (m/m) olarak bulunmuştur. Abthagir ve Saraswathi'nin PIN'in yük transferi ve termal özellikleri üzerine yaptıkları ve karşıt iyonun BF₄⁻ olduğu bir çalışmada, PIN'in üç aşamalı kütle kaybı gösterdiği rapor edilmiştir. Çalışmada ilk aşamada %3 (m/m) küçük kütle kaybının PIN'de hapsolmuş nem ve çözücünün uzaklaşmasından; ikinci aşama (200–350°C) dopant anyonlarının uzaklaşmasından ve son aşamada (600°C) kütle kaybının polimer zincir kopmalarından kaynaklandığı rapor edilmiştir [104]. Bizim gözlemlediğimiz termal geçişler ile literatürde rapor edilen değerler tamamen aynı olmasa da aynı aralığa denk gelmektedir, aradaki fark da sentez yöntemi, dopant ve zincir uzunluklarının farklı olmasından kaynaklanabilir.

4.3.4. PIN/O-MMT'in termal analiz sonuçları

Şekil 4.8'de verilen termograma göre PIN/O-MMT nanokompoziti için üç aşamalı kütle kaybı gözlenmektedir. 125°C'nin altında %2,9 kütle kaybı adsorplanmış çözücü, nem gibi uçucu bileşenlerden ileri gelmektedir. 181–369°C sıcaklık aralığında gözlenen %6,6 (m/m)'lik ikinci kütle kaybı ise PIN zincirindeki dopantın uzaklaşmasından ve yapıdaki yüzey aktif maddeden kaynaklanan bozunmalar sonucu meydana gelmiştir. 369–600°C aralığında PIN'de zincir kırılmaları ve MMT'deki

dehidroksilasyondan kaynaklanan bozunmalar sonucu kütle kayıpları meydana gelmiştir. Termal bozunmalar 700°C’de %33,9 kütle kaybı ile sonuçlanmıştır.

Yapıda bulunan yüzey aktif maddenin degradasyonu ile oluşan ürünler yanabilirliği arttırabilir [105] ve bu nedenle nanokompozitte başlangıç bozunma sıcaklığı PIN’e göre daha düşük çıkmıştır, ancak yakın değerdedir. Bunun yanında PIN’e göre daha hızlı bozunma gözlenmiştir. Bunun yanında nanokompozitin O-MMT’den daha kararlı olduğu söylenebilir. Wang ve ark. eriyik interkalasyon yöntemi ile ayrılmış/dağılmış yapıda akrilonitril-bütadien-stiren terpolimer (ABS)/kil nanokompoziti sentezlemişlerdir. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre ABS/kil nanokompozitin artık oluşumunu arttırdığı, onset sıcaklığındaki ağırlık kaybının saf ABS’ye göre düşük olduğu ve bunun nedeninin organomontmorillonitin saf ABS’den daha düşük sıcaklıkta bozunmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir [106].

Çizelge 4.4. MMT, O-MMT, PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune	Bozunma sıcaklıkları (°C)			Kalan madde miktarı (%m/m)
	*T _b	*T _m	*T _s	
MMT	368	449	528	83,6
	596	651	672	
O-MMT	212	247	276	66,2
	372	410	448	
	618	637	672	
PIN	183	213	244	70
	526	657	783	
PIN/O-MMT	181	286	369	66,1
	369	433	504	

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

4.4. X-RD Analizi Sonuçları

X-RD analizlerinden, uygun polimerlerin tabakalı silikatlar ile oluşturduğu nanokompozitlerde tabakalı yapıyı karakterize etmek için yararlanılır. X-RD verileri kristalin büyüklüğü, kristallenme derecesi, tabakalar arası uzaklık gibi parametreleri hesaplamada kullanılır.

Tabakalı bileşiklerde ya da silikatlarda tabakalar arası uzaklık ($d_{(001)}$) Bragg eşitliği (Eş 4.1) ile hesaplanır [33].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte,

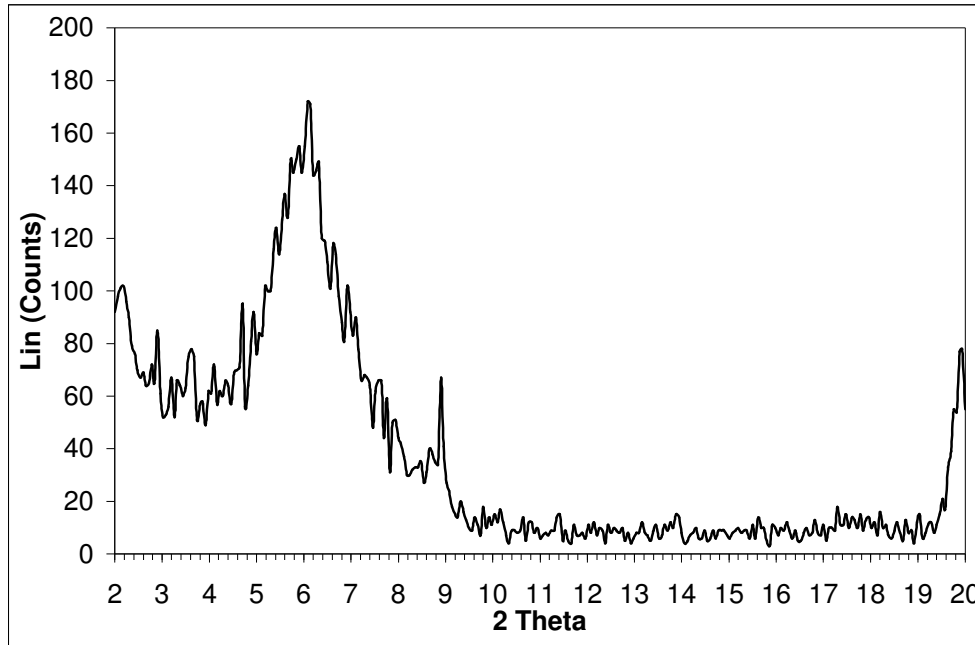
n : tabaka sayısı,

λ : X-ışınının dalga boyu,

d : tabakalar arası uzaklık,

θ : kırınım pik pozisyonunu veya yansıyan ışının kil tabakası ile yaptığı açığı ifade etmektedir.

MMT'nin $2\theta = 2-20^\circ$ aralığında X-ışınları kırınım deseni Şekil 4.9'da verilmiştir.

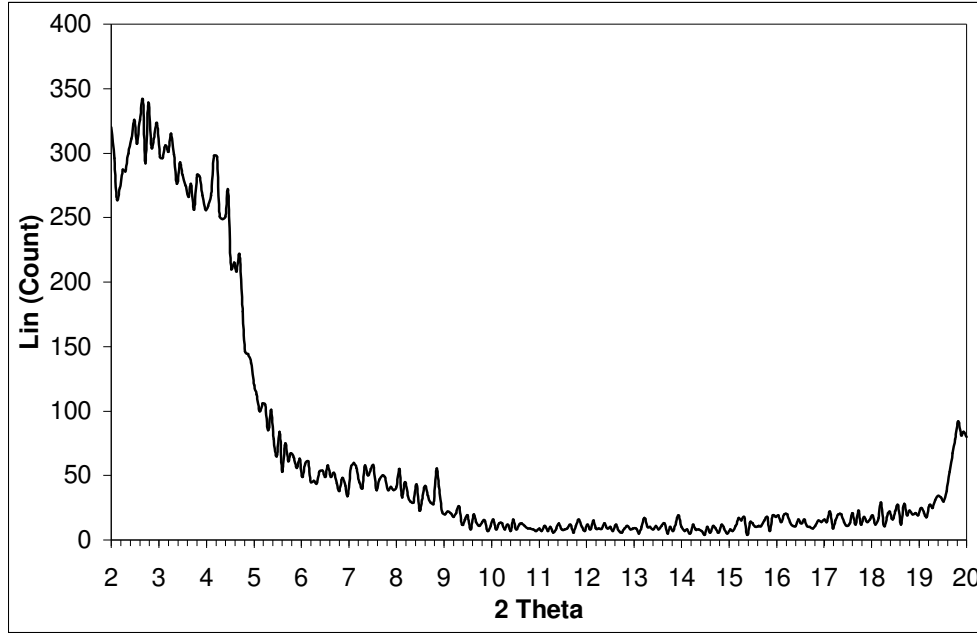


Şekil 4.9. MMT'nin X-RD deseni ($\lambda = 0,15406$ nm, $T = 25$ °C)

X-RD deseninde $2\theta = 6,08^\circ$ ve $8,9^\circ$ 'de sırasıyla $d_{(001)} = 1,45$ ve $0,99$ nm'ye karşılık gelen pikler gözlemlendi. $1,45$ nm'ye karşılık gelen pik MMT'nin $d_{(001)}$ 'ini gösterirken, $0,99$ nm'ye karşılık gelen pik ise yapıda illit varlığını göstermektedir [107]. $6,08^\circ$ 'deki pikin yayvan olması tabakalar arası uzaklığın homojen olmadığını gösterir

ve $d_{(001)}$ tabakalar arasında bulunan hidratize suyun miktarına göre değişir. Bunun yanında geniş spektrumlu X-RD taraması yapıda MMT ve illit dışında kuartz varlığını da göstermektedir (Bkz. Ek-5).

CTMAB ile modifiye edilmiş MMT'nin (O-MMT) X-RD deseni Şekil 4.10'da görülmektedir. O-MMT'nin X-RD deseni incelendiğinde $2\theta = 3,44^\circ$ de $d_{(001)} = 2,56$ nm'ye karşılık gelen pik elde edilmiştir. MMT için 1,34 nm olan $d_{(001)}$ 'in 2,56 nm'ye çıkması CTMA iyonunun MMT'nin tabakaları arasına girdiğini göstermektedir. İyon değişim prosesinde CTMA katyonları MMT'nin tabakaları arasında bulunan Na^+ ve Ca^{2+} gibi katyonlar ile yer değiştirir. Büyük organik katyonlar tabakaları Şişirir ve MMT'nin hidrofobik özellik kazanmasını sağlar. Sonuç olarak organik olarak modifiye edilmiş ve organokil olarak bilinen O-MMT elde edilir. Bunun yanında $2\theta = 8,84^\circ$ de $d_{(001)} = 0,99$ nm'ye karşılık gelen pik yine kil yapısındaki illit varlığını göstermektedir. MMT ile karşılaştırıldığında O-MMT'de için Őiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle illitin piki perdelendiği için MMT'nin X-RD desenindeki kadar belirgin değildir. O-MMT'de ayrıca tabakalar arası uzaklığın homojen olmadığı ve çoklu tabakalı bir yapıya sahip olduğu piklerin yayvan olmasından da anlaşılmaktadır. Buradan da yüzey aktif maddenin tabakalar arasında farklı yönlenmelerde yerleştiği sonucuna varılabilir.

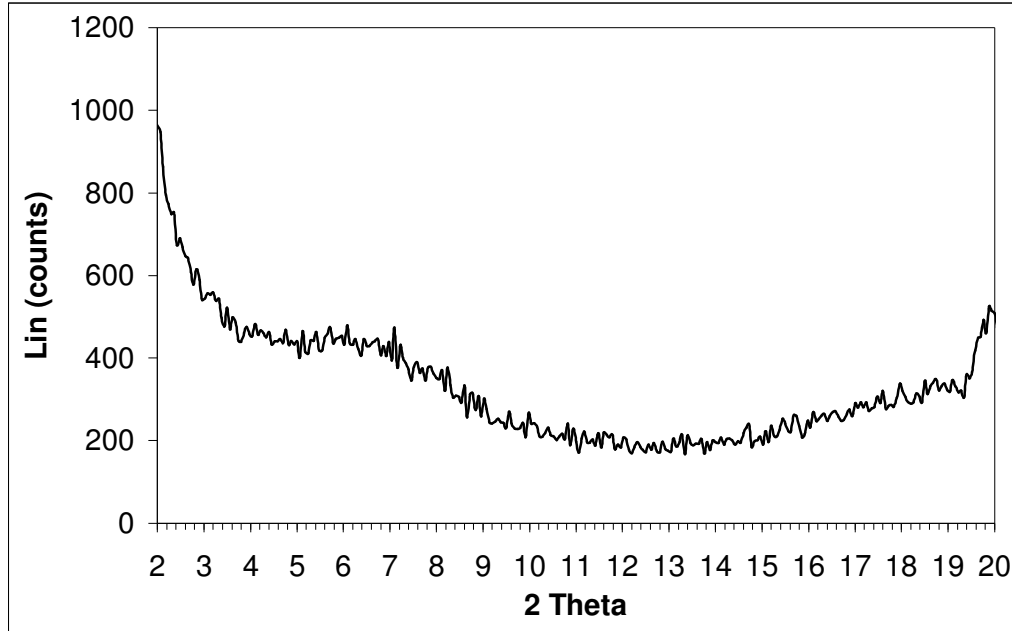


Şekil 4.10. O-MMT'nin X-RD deseni ($\lambda = 0,15406$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$)

Alkil amonyum gibi organik katyonlar kil tabakaları arasında uygulanan miktarlarına bağlı olarak katyon değiştirme kapasitesi kadar iyon değişim mekanizması gereğince tek veya çift tabakalı halde yerleşirken, daha uzun zincirli katyonlar, kendi aralarındaki hidrofobik etkileşimler nedeniyle yalnızca üç tabakalı veya parafin yapısı biçiminde yerleşirler [51]. Yüzey aktif madde–MMT sistemi için Jaynes ve Boyd $d_{(001)} > 2,2$ nm değerinde olduğu zaman alkil amonyum iyonlarının tabakalar arasında parafin yapısında yerleştiğine işaret etmişlerdir. Chen ve arkadaşları polistiren/(toluen-2,4-di-izosiyanat)-modifiye montmorillonit hibrit malzeme eldesi çalışmasında CTMAB kullanıldığında tabakalar arasında ikili tabakalı yapıda yerleştiğini rapor etmişlerdir [108]. Literatürde rapor edilen verilerle kıyaslandığında, yaptığımız modifikasyondan sonra O-MMT için $d_{(001)} = 2,56$ nm gözlenmesi CTMA iyonlarının MMT tabakaları arasında parafin yapısında yerleştiğini desteklemektedir.

Şekil 4.11'de verilen PIN/O-MMT nanokompozitin X-RD deseninde görüldüğü gibi O-MMT'de $2\theta = 3,84^\circ$ 'deki pik gözlenmemekte ve MMT'de $2\theta = 6,08^\circ$ 'de gözlenen pik ise oldukça yayvan bir hal almaktadır. Bu durum kil tabakalarının polimer

matrisinde düzensiz bir şekilde dağıldığının bir kanıtı olarak literatürde rapor edilmektedir [109]. Bu veriler ışığında PIN/O-MMT nanokompozitin X-RD analizlerinden: PIN'in MMT'nin tabakaları arasına girdiğini, bir miktar ayrılmış yapının oluştuğunu ve nanokompozit oluşumunun gerçekleştiğini ancak büyük oranda dağılmış yapının hakim olduğunu söylemek mümkündür. $2\theta = 3^\circ-9^\circ$ arasındaki pik ayrılmış nanokompoziti, çok yayvan gözlenen pik ya da bu aralıkta beklenen pikin tamamen yok olması nanokompozitte dağılmış yapıya işaret eder [24]. Dikkat edilirse ışın şiddetleri MMT yapısına amorf bir maddenin girmesiyle ve tabakaların polimer matrisinde rastgele dağılmasıyla artış göstermiştir. O-MMT'de gözlenen pik, PIN'in tabakalar arasına girmesi sonucu tabakalar arası boşluğun daha da genişlemesiyle daha düşük açılara kaymış olabilir, fakat düşük açılarda dedektörün kaynaktan gelen ışınları da algılamasından dolayı beklenen piklerin gözlenmesi zordur.



Şekil 4.11. PIN/O-MMT nanokompozitin X-RD deseni ($\lambda = 0,15406$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$)

4.5. Element Analizi Sonuçları

4.5.1. MMT'nin element analizi sonuçları

MMT'nin kimyasal içeriğini açığa çıkarmak amacı ile SEM-EDS ile yapılan element analizi sonuçları Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. MMT'nin element analizi sonuçları

Element	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
%(m/m)	50,38	0,11	2,04	11,26	28,14	1,90	2,45	0,51	0,19	3,02

Çizelgeden görüldüğü gibi Ca içeriği Na içeriğine göre fazladır. Bu da bize MMT'nin ağırlıklı olarak Ca türü MMT olduğunu göstermektedir. Bunun yanında sonuçlar kilde MMT dışında minerallerin olabileceğini de işaret etmektedir. Element analizinde bulunan K ve X-RD desenlerinde gözlenen $2\theta = 8,84^\circ$ 'deki pik kilde illitin (hidratize potasyum magnezyum alüminyum silikat) varlığını desteklemektedir [107, 110].

Kimyasal olarak MMT, hidratize sodyum kalsiyum alüminyum magnezyum silikat hidroksittir $[(Na,Ca)_x(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O]$. Bunun yanında yapısında diğer kanyonlar da yaygın olarak bulunur ve miktarları MMT'nin kaynağına göre değişiklik gösterir.

4.5.2. O-MMT'nin element analizi sonuçları

O-MMT'nin CHN element analizi sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiş ve bu verilerden yararlanılarak MMT'deki yüzey aktif madde miktarı hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. O-MMT'nin CHN element analizi sonuçları

Element	%C	%N	%H
Bulunan	20,87	1,24	4,225

Element analizi ile O-MMT'de $1,68 \times 10^{-3}$ mmol CTMAB bulunduğu sonucuna varıldı.

4.5.3. PIN'in element analizi sonuçları

PIN'in CHN element analizi ve ICP ile Fe analizi sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar teorik olarak beklenenler ile uyum içerisindedir. Bu sonuç indol monomerinden başarılı bir şekilde PIN sentezlendiğini gösterir

Çizelge 4.7. PIN'in element analizi sonuçları

Element	%C	%N	%H	%Fe
Bulunan	83,39	11,96	4,60	0,053
Beklenen	82,05	11,97	5,98	-

4.5.4. PIN/O-MMT'in element analizi sonuçları

PIN/O-MMT nanokompozitin CHN element analizi sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir. PIN/O-MMT nanokompozitin deneysel olarak %85 PIN ve %15 O-MMT içermesi hedeflenmişti. Element analizi sonuçlarından ise nanokompozitin %82 PIN ve %18 O-MMT içerdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.8. PIN/O-MMT'in element analizi sonuçları

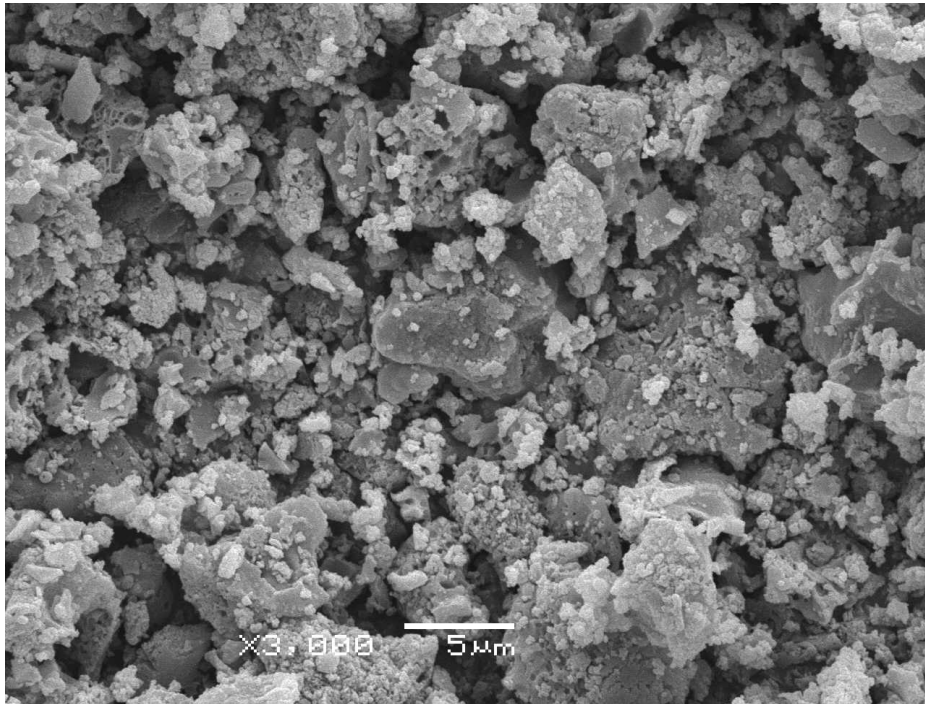
Element	%C	%N	%H	%Fe
Bulunan	68,23	9,78	3,94	3,58
Beklenen	69,74	10,18	5,08	-

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

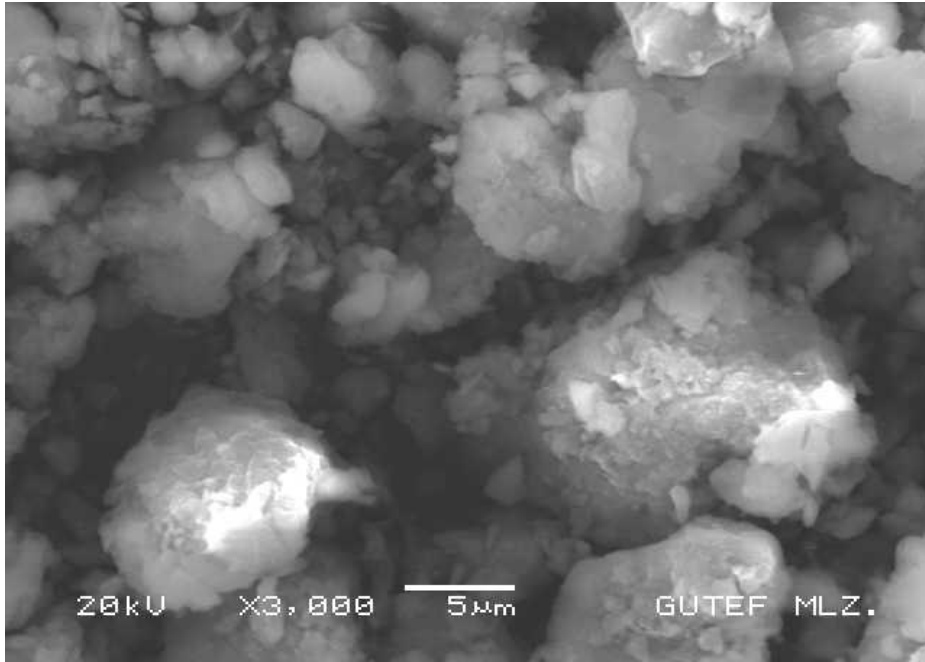
PIN'in yüzey morfolojisi SEM mikrografından (Resim 4.1a) incelendiğinde, farklı tanecik boyutlarında, kümeleşmiş, gözenekli ve süngerimsi bir yapı gösterdiği görülmektedir. Yükseltgen $FeCl_3$ kullanılarak kimyasal polimerleşme yöntemi ile PIN sentezlenen bir çalışmada morfolojik yapının tanecikli olduğu, yine aynı çalışmada elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen PIN'in morfolojik yapısının ise çok düzensiz olduğu, çeşitli şekil ve boyutlarda tanecikler içerdiği ve morfolojinin deney koşullarına oldukça bağlı olduğu rapor edilmiştir [15].

MMT'nin SEM mikrografı incelendiğinde farklı büyüklüklerde çoklu tabakalı yapıda ve küresel boyutta taneciklerden oluştuğu görülmektedir (Resim 4.1b).

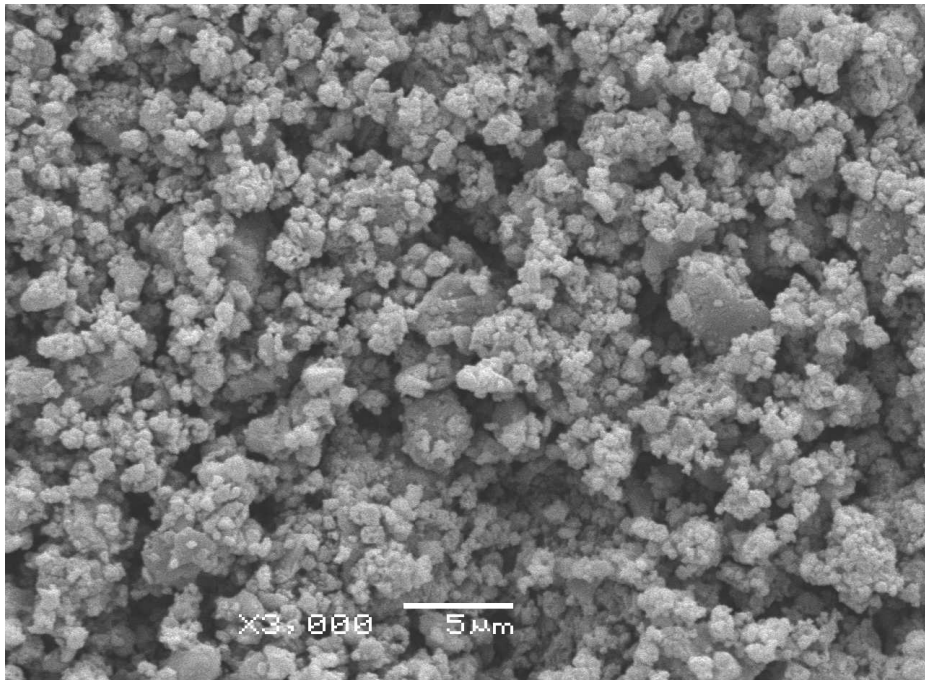
PIN/O-MMT nanokompozitin SEM mikrografı incelendiğinde (Resim 4.1c) ise PIN'e göre daha homojen boyutta, tanecikli ve gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Bu durum PIN ve O-MMT'nin birbiri içerisinde uyumlu bir şekilde dağıldıklarını göstermektedir [111].



Resim 4.1a. PIN'in SEM mikrografı (3000X)



Resim 4.1b. MMT'nin SEM mikrografı (3000X)



Resim 4.1c. PIN/O-MMT'in SEM mikrografı (3000X)

4.7. PIN ve PIN/O-MMT Nanokompozitin Verim, İletkenlik, Manyetik Süseptibilite ve Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

PIN'in ve PIN/O-MMT nanokompozitin %verim, iletkenlik, manyetik süseptibilite ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir:

Çizelge 4.9. PIN ve PIN/O-MMT'in %verim, iletkenlik, manyetik süseptibilite ve yoğunluk değerleri

Madde	Verim (%, m/m)	İletkenlik (σ , Sm^{-1})	Manyetik Süseptibilite	Yoğunluk (d, gcm^{-3})
PIN	%88	$6,3 \times 10^{-2}$	$0,54 \times 10^{-6}$	0,733
PIN/O-MMT	%84	$3,7 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-6}$	0,931
MMT	–	–	$4,97 \times 10^{-5}$	2,086
O-MMT	–	–	$2,29 \times 10^{-5}$	1,035

Kimyasal yöntemle susuz ortamda $n_{\text{monomer}}:n_{\text{tuz}}$ oranı 1:2,3 alınarak sentezlenen PIN'in oda sıcaklığında $\sigma = 6,3 \times 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu bulundu. Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi PIN kütlece %88 verimle elde edildi ve $d = 0,733 \text{ gcm}^{-3}$ olarak hesaplandı. PIN üzerine yapılan bazı çalışmalarda kimyasal yöntem kullanılarak FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, CuCl_2 gibi yükseltgenler ile, değişen monomer:tuz oranlarında (1:1, 1:3, 1:5) sulu veya susuz ortamlarda çeşitli organik çözücüler ve çözücü karışımları içerisinde (CH_3CN , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, CH_3Cl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$, CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ve CH_3OH), $T = (-7^\circ\text{C})-(55^\circ\text{C})$ aralığındaki sıcaklıklarda $t = 4-24$ saat aralığındaki sürelerde polimerleşme ile %11–90 aralığında verimlerle PIN elde edilmiştir [15, 98, 112-114]. Yapılan çalışmalarda elde edilen PIN'lerin iletkenlikleri $\sigma = 10-10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Buna bağlı olarak kimyasal polimerleşmenin ve elde edilen PIN'in iletkenliğinin çözücü, çözücü karışımının oranı, yükseltgen miktarı ve yapısı, tepkime süresi ve tepkime sıcaklığından etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır [21]. Bunun yanında sentez yöntemi iletkenliğin yanında polimerin morfolojisini ve elektrokimyasal aktivitesini de etkilemektedir [20]. Bunlar da SEM çalışmaları ile araştırılmaktadır.

PIN/O-MMT'in iletkenliği ise beklenildiği gibi PIN'den düşük çıkmıştır. DBSA dopant olarak kullanılarak yerinde polimerleşmesi ile polianilin-DBSA/organo kil nanokompozitlerinin sentezlendiği bir çalışmada iletkenliklerin, monomer:kil oranı 1:3 alındığında homopolimerinkinden yüksek; 1:6 alındığında ise düşük olarak bulunduğu rapor edilmiştir [115]. İletkenlikteki düşme yalıtkan kil tabakalarının varlığıyla iletken zincirlerin üç boyutlu organizasyonlarının bozulması ve tabakalar arasında polimer zincirlerinin hapsedilmesine atfedilmiştir. İletkenlikteki artış ise tabakalar arasındaki polimer zincirlerinin yumak halinden daha uzamış konformasyona geçtiği varsayılarak serbest yük taşıyıcı türlerin oluşmasına bağlanmıştır. Emülsiyon polimerleşmesi ile poli(1-naftilamin)/MMT nanokompozitlerinin sentezlendiği bir çalışmada nanokompozitin iletkenliğinin poli(1-naftilamin)'den düşük olmasını MMT varlığının yük transferini engellemesi nedeniyle olduğunu önerilmiştir [116]. Bunun yanında MMT'nin elektriksel iletkenliğe sahip olmaması ve MMT tabakalarının polimer matrisine girmesi molekül ağırlığının düşmesine ve buna bağlı olarak iletkenliğin azalmasına neden olmaktadır [117, 118].

İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması hakkında bilgi edinmek için Gouy terazisi ile yapılan manyetik süseptibilite ölçümlerinde, PIN'in manyetik süseptibilite değerinin $+0,54 \times 10^{-6}$ olduğu bulundu. Malzemenin negatif manyetik süseptibilite değeri diamanyetizma, pozitif manyetik süseptibilite değerisi ise paramanyetizma gösterdiğini belirtir [119]. Buradan PIN'in polaron yapıda olduğu ve polaron yapıdaki PIN'de paramanyetizma olduğu yani iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğu sonucuna varıldı [111]. Bir çalışmada tetraetilamonyum tetrafloroborat ile doplanmış PIN'de, akım taşıyıcı olarak polaronların görev yaptığı vurgulanmıştır [120]. Buna bağlı olarak Cl⁻ iyonları ile doplanmış PIN için de benzer şeyler söylenebilir.

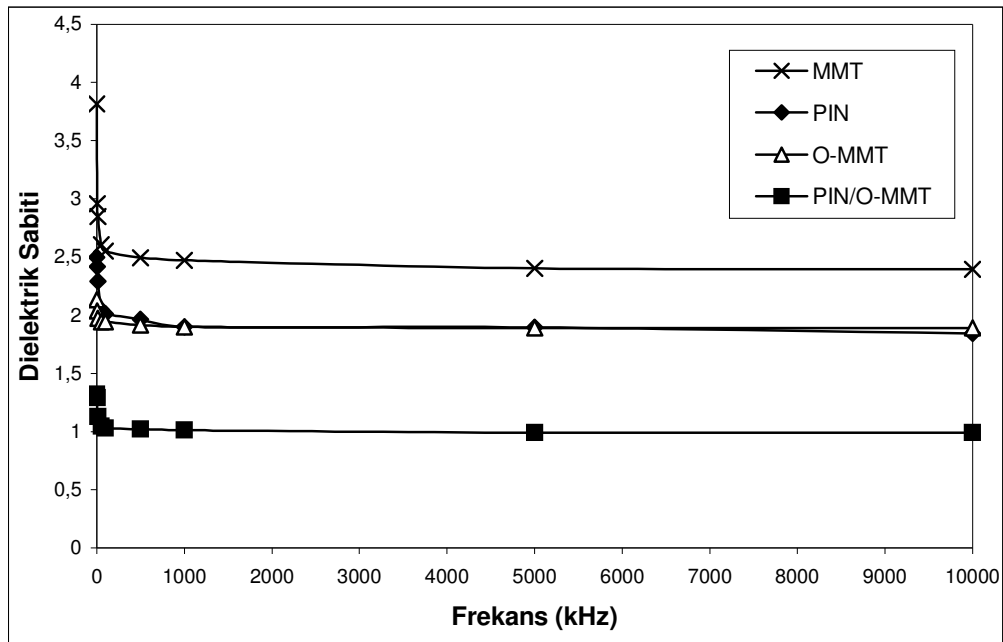
PIN/O-MMT nanokompozitin manyetik süseptibilite ölçümleri, nanokompozitin $+1,35 \times 10^{-6}$ değerinde manyetik süseptibilite değerine sahip olduğunu açığa çıkarılmıştır. PIN'e benzer şekilde manyetik süseptibilite değerleri pozitif olduğundan

nanokompozit de paramanyetik özellikte olup, iletkenlik mekanizması polaronlar üzerinden yürümektedir.

4.8. Dielektrik Sabiti Ölçümü Sonuçları

Bir materyale dışarıdan elektrik alanı uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse dielektrik materyal olarak adlandırılır. Dielektrik sabiti (ϵ) ise materyalin iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan miktardır.

Bir elektrik alanın (E) etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, ϵ göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır [121]. ER çalışmalarında süspansiyon ortamında asılı duran taneciklere dışarıda bir elektrik alan kuvveti uygulanıp, tanecikler polarize olmaya zorlandığı için ER akışkanların davranışı dağılan fazın ϵ değeri ile yakından ilişkilidir [122].



Şekil 4.12. Numunelerin dielektrik sabitinin frekansla değişimi (T = 25°C)

PIN, MMT, O-MMT ve PIN/O-MMT nanokompozitin ϵ değerinin frekans (f) ile değişimi Şekil 4.12’de verilmiştir. Buna göre, $f < 100$ kHz değerine kadar olan frekanslarda bütün numunelerin ϵ değerinde belirgin bir azalmanın olduğu, $f > 100$ kHz den sonra ise malzemelerin ϵ değerlerinin uygulanan yüksek frekanslardan etkilenmediği belirlenmiştir. Numunelerin $f = 1$ kHz deki ϵ değerleri şu şekildedir: $\epsilon_{\text{MMT}} (3,8157) > \epsilon_{\text{PIN}} (2,497) > \epsilon_{\text{O-MMT}} (2,130) > \epsilon_{\text{PIN/O-MMT}} (1,320)$.

Polimerlerde polarizasyon mekanizması elektronik, atomik ve dipol yönlenme ile açıklanmaktadır. Düşük frekansta dipol yönlenmeden kaynaklanan polarizasyon katkısı baskındır [123]. Bir malzemeye E uygulandığı zaman malzemede oluşan dipoller bu alan ile etkileşmekte ve malzemenin mikro yapısı polarizasyon kuvvetlerinin etkisi altında yeni bir hal almaktadır. Diğer taraftan düşük frekanslardaki bu ϵ azalması PIN zincirlerinin MMT tabakaları arasına nüfuz etmesi veya tabakaların PIN içerisinde dağılmış yapı göstermesi nedeniyle uzun ve düzenli zincirler olarak bulunamamasına da atfedilebilir. PIN kısa zincirlerle MMT tabakaları arasında daha rastgele bir dağılım gösterir. MMT tabakaları arasındaki PIN zincirlerinin dipol oryantasyonları nano-ölçekte kısıtlanır, sistemin entropisi azalır. Bu kısıtlama etkisi moleküler yapıda yerel tekrar düzenlenme (reorientation) dinamiklerinin doğrudan bir yansıması olarak yorumlanabilir. X-RD sonuçları da PIN’in tabakaları arasındaki bu dağılımını desteklemektedir.

Bir çalışmada %3 (m/m)’ün üzerinde kil iğeriği olan poliimit/MMT nanokompozitin dielektrik sabiti değeri polimere göre daha düşük bulunmuş ve MMT miktarı arttıķça ϵ ’daki azalmada da artış gözlenmiştir [124]. Polistiren–kil nanokompozit malzeme üzerine yapılan bir dielektrik çalışmada da nanokompozitin ϵ değerinde kile oranla bir azalma tespit edilmiş ve bu durum kil tabakaları arasında polimerin daha kısa zincirli yapılar olarak bulunması, rastgele dağılma göstermesi ve tabakalı silikatlarda nanoskopik hapsedilme nedeni ile dipol yönlenmenin zor olduğundan kaynaklandığı rapor edilmiştir [123].

4.9. Tanecik Boyutu Ölçümü Sonuçları

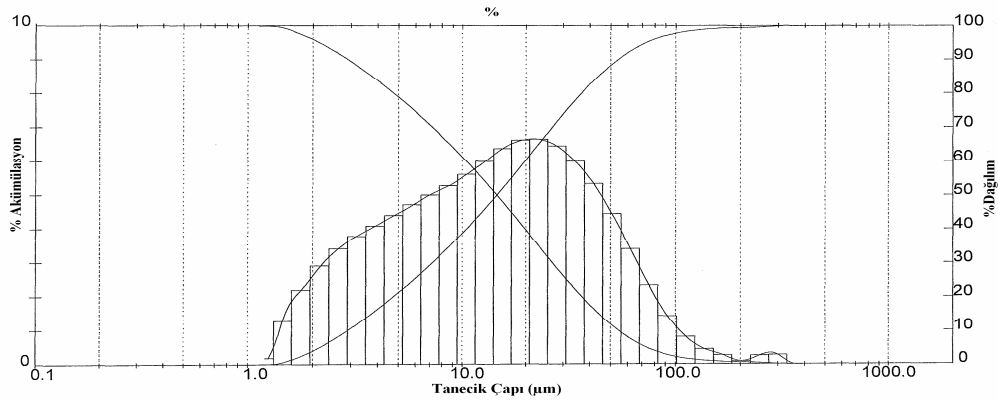
Elektroreolojik etkinin tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı, bu etkileşimler sonucunda taneciklerin elektrotlar arasında polarize olarak zincir yapısı oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle elektroreolojik çalışmalarda tanecik büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. ER aktivite göstermesi beklenen tanecik yapısının yerçekimine karşı dayanıklı olabilmesi için boyutunun mikrometre mertebesinde olması araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Tau ve ark. [124] ile Kojuma ve ark. [125] 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 [79].

PIN, MMT, O-MMT ve PIN/O-MMT, tanecik boyutunun küçültülmesi amacıyla üç boyutlu bir değirmende 16 saat süreyle öğütüldü. Öğütme işlemi sırasında daha uzun öğütme sürelerinde topaklanmalar gözlemlendiği için daha küçük tanecik boyutuna inilemedi. Öğütülen örneklerin tanecik büyüklükleri, dinamik ışık saçılımı spektrometresi ile ölçülerek, toplanan veriler Malvern bilgisayar software ile Fraunhofer saçılma teorisine göre değerlendirildi [126]. Elde edilen tanecik boyutu verileri Çizelge 4.10'de, tanecik boyutu dağılım eğrileri Şekil 4.13a–Şekil 4.13d'de verildi. Çalışılan numunelerin elektroreolojik ölçümleri bu tanecik boyutlarında gerçekleştirildi.

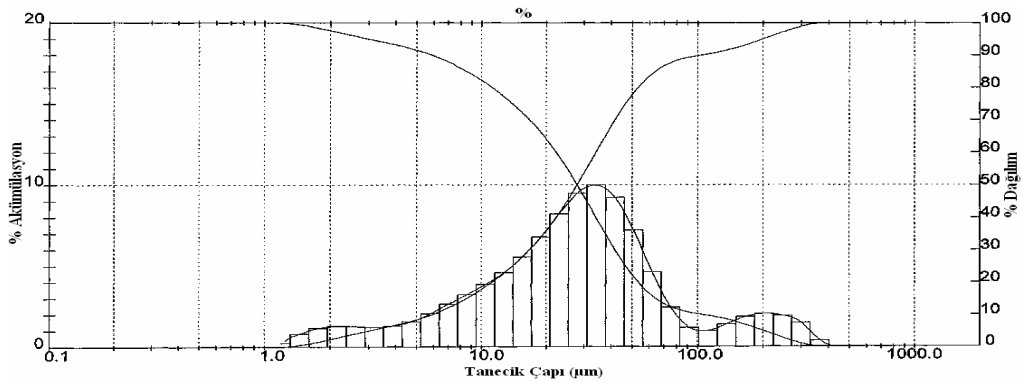
Çizelge 4.10. Numunelerin tanecik büyüklükleri

Madde	Tanecik büyüklükleri		
	$d_{(0,1)}$ (μm)	$d_{(0,5)}$ (μm)	$d_{(0,9)}$ (μm)
PIN	2,20	25,28	357,32
MMT	2,91	14,61	54,21
O-MMT	5,91	27,88	102,95
PIN/O-MMT	1,97	11,88	74,77

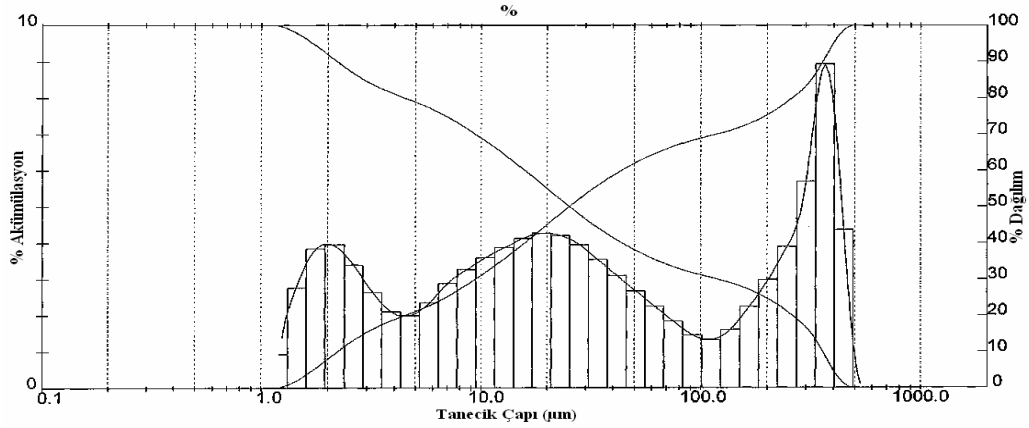
Çizelge 4.10'de görüldüğü gibi elde edilen nanokompozitin ortalama tanecik büyüklüğü ($d_{(0,5)}$) hem PIN'den hem de O-MMT'den küçüktür. SEM mikrograflarında bunu desteklemektedir (Bkz Bölüm 4.6). Fakat tanecik boyutu dağılım eğrileri MMT hariç taneciklerin polidispers dağılıma sahip olduğunu göstermektedir, bunun da nedeni öğütme işlemleri sırasında karşılaşılan topaklanma problemleridir. Diğer taraftan in-situ polimerleşme tekniği ile hazırlanan kompozit malzemenin tanecik boyutunun ($d_{(0,5)} = 11,88 \mu\text{m}$) çıkış maddelerinden daha küçük olması PIN ve O-MMT'nin uyumlu yeni bir malzeme oluşturduğunu gösterir.



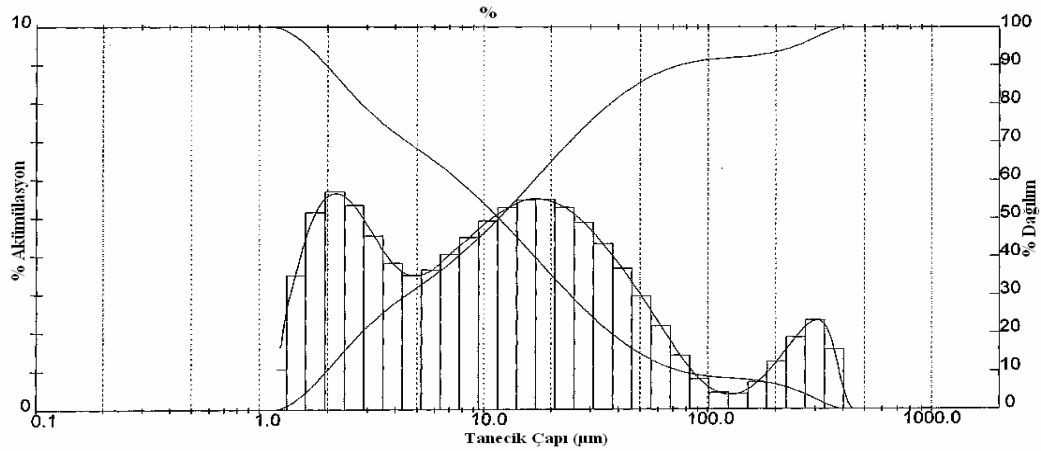
Şekil 4.13a. MMT'de tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 14,61 \mu\text{m}$)



Şekil 4.13b. O-MMT'de tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 27,88 \mu\text{m}$)



Şekil 4.13c. PIN’de tanecek büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 25,28 \mu\text{m}$)



Şekil 4.13d. PIN/O-MMT’ de tanecek büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 11,88 \mu\text{m}$)

4.10. Süspansiyonların Kolloidal Kararlılıkları

Elektroreolojik akışkanlarda aranan en önemli özelliklerden birisi, çökme kararlılığıdır. ER akışkanların uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökme göstermemeleri ve tortu bırakmamaları istenir. Bir süspansiyonda asılı duran taneceklerin çökme özelliği onun ticari olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceği hakkında bakılan ana kriterlerden birisidir [89]. ER aktivitenin bir süspansiyondaki tanecekler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Süspansiyona bir elektrik alanı uygulandığında, bu etkileşimler sonucu tanecekler zincir yapısı oluşturur. Süspansiyon yapısının çökelme karşı

kolloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilir. Literatürde ER aktivite gösteren maddelerin tanecik büyüklüklerinin 0,1–100 μm arasında olması gerektiği belirtilmiştir [79].

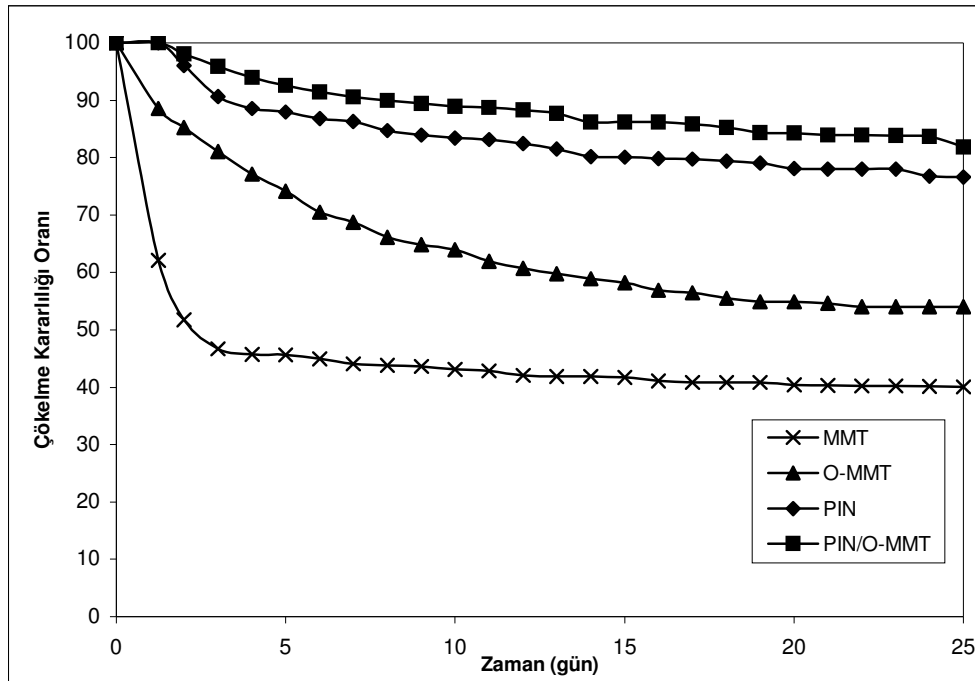
Kolloidal kararlılık tayini amacıyla silikon yağı (SO) içerisinde kütlece çeşitli derişimlerde hazırlanan süspansiyonlar, 25°C'daki sabit su banyosunda bekletildi ve kolloidal kararlılığa dağılan fazdaki taneciklerin miktarının etkisi incelendi. İlk çökmenin görüldüğü an süspansiyonun kolloidal kararsızlık göstermeye başladığı an olarak tespit edildi. Çökme kararlılığı oranları (ÇKO) Bölüm 3.2.15'de anlatıldığı gibi hesaplandı. Çizelge 4.11'de süspansiyonu hazırlanan her bir numunenin yoğunluğu, tanecik boyutu ve %25'lik süspansiyonlar için 25 günün sonunda hesaplanan ÇKO değerleri verildi. Kolloidal kararlılığa dağılan fazın türünün etkisi Şekil 4.14'de, her bir dağılan faz için derişimin etkisi ise Şekil 4.15a–4.15d'de verildi.

Kolloidal kararlılık üzerinde etkin olan faktörlerden bir tanesi dağılan faz ile dağıtıcı faz arasındaki yoğunluk farkıdır. Yoğunluklar açısından kolloidal kararlılığa bakıldığında PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitin yoğunluğu SO yoğunluğundan ($0,97 \text{ gcm}^{-3}$) düşük olduğundan Stoke yasasına [130] uygun olarak PIN ve PIN/O-MMT nanokompozitin kolloidal kararlılığı MMT ve O-MMT'ye göre yüksek çıkmıştır. MMT ve O-MMT'de 24 saat sonunda ani çökme gözlenmiştir.

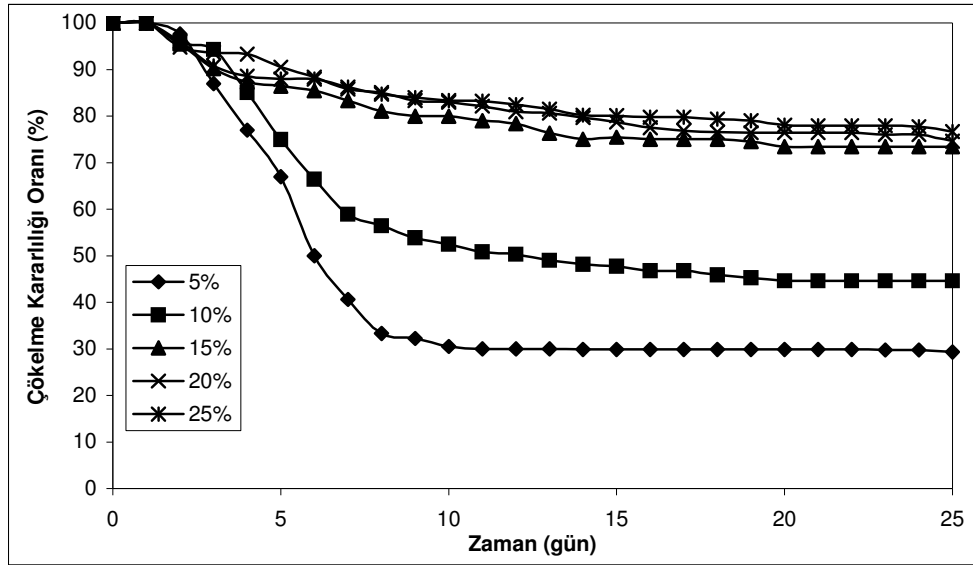
Çizelge 4.11. Numunelerin yoğunluk, tanecik boyutu ve ÇKO verileri
($c = \%25$, $d_{SO} = 0,97 \text{ gcm}^{-3}$)

Numune	Yoğunluk (gcm^{-3})	Tanecik boyutu ($d_{(0,5)}$, μm)	ÇKO (%)
MMT	2,086	14,61	40
O-MMT	1,035	27,88	54
PIN	0,733	25,28	77
PIN/O-MMT	0,931	11,88	82

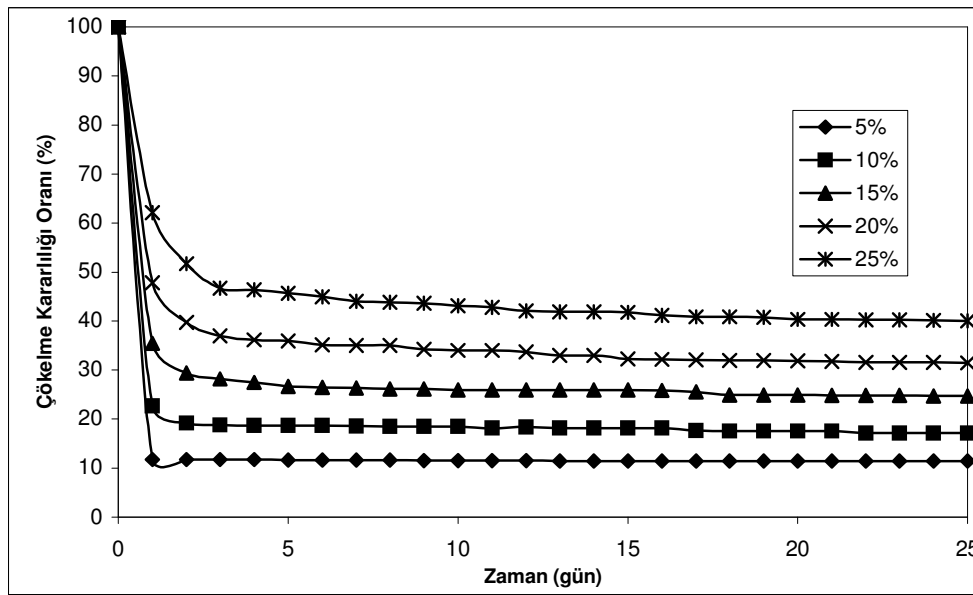
MMT'nin tabakalı ve gözenekli yapısı nedeniyle süspansiyonunun kararlı olması beklenmektedir. Fakat PIN/O-MMT/SO sisteminin koloidal kararlılığı MMT/SO süspansiyonuna göre çok daha yüksek çıkmıştır. MMT'nin tanemsi (flake-like) yapısı nedeniyle biraraya toplanması daha kolaydır ve nanokompozitte MMT'nin PIN ile sarılmış olması dispers olma kabiliyetini artırarak ÇKO değerini yükseltmiştir. Xiang ve ark. hazırladıkları MMT/TiO₂/SO süspansiyon sisteminde benzer sonuçlar elde etmişlerdir [128]. PIN/O-MMT/SO sistemi, PIN/SO ile karşılaştırıldığında nanokompozitin yoğunluğunun PIN'den daha yüksek olmasına rağmen çökelmeye daha kararlı olduğu görülmektedir. Fakat ortalama tanecik boyutlarına bakıldığında nanokompozitin daha küçük olması çökelme kararlılığını arttırmıştır. Sonuç olarak ÇKO değerleri karşılaştırıldığında nanokompozitin ÇKO değerinin MMT'ye kıyasla iki katına çıktığı tespit edilmiştir. Bu durum ER çalışmaları ve endüstriyel uygulamalar açısından oldukça uygundur.



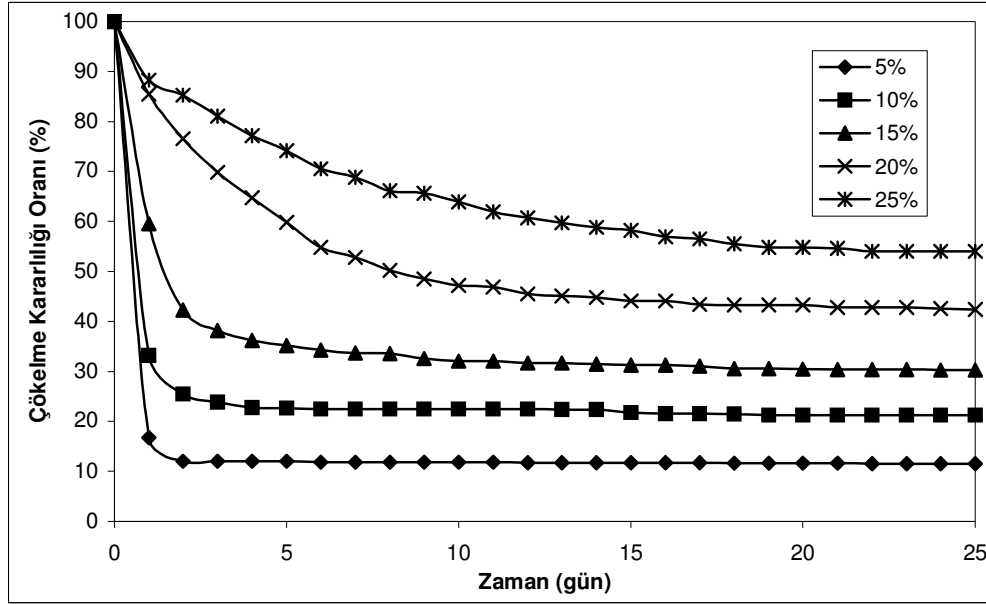
Şekil 4.14. Koloidal kararlılığa dağılan faz türünün etkisi (c = %25 (m/m), T=25 °C)



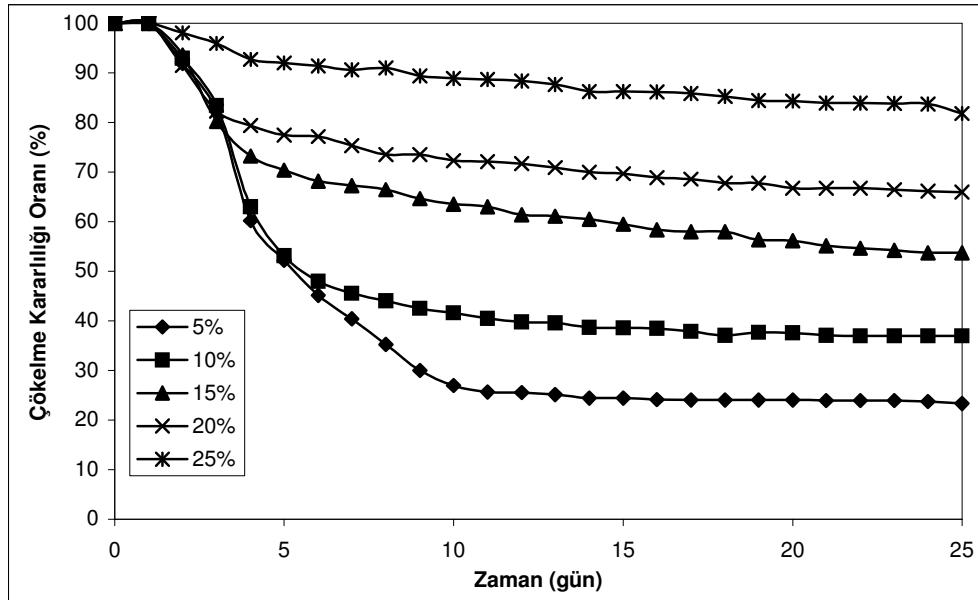
Şekil 4.15a. PIN/SO süspansiyonunda koloidal kararlılığa derişimin etkisi
(T = 25°C)



Şekil 4.15b. MMT/SO süspansiyonunda koloidal kararlılığa derişimin etkisi
(T = 25°C)



Şekil 4.15c. O-MMT/SO süspansiyonunda koloidal kararlılığa derişimin etkisi (T = 25°C)



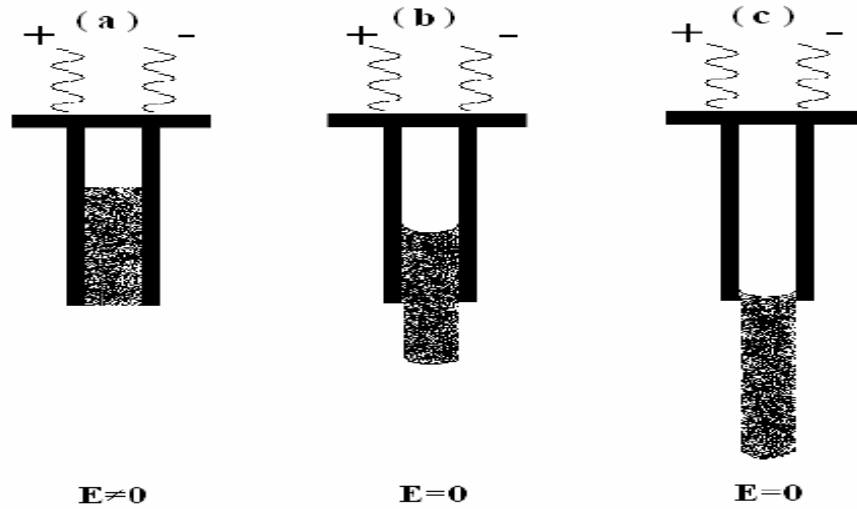
Şekil 4.15d. PIN/O-MMT/SO süspansiyonunda koloidal kararlılığa derişimin etkisi (T = 25°C)

Şekil 4.15a–4.15d’de her bir süspansiyon için kolloidal kararlılığa derişimin etkisi görülmektedir. Sonuç olarak bütün süspansiyonlarda derişim arttıkça çökme kararlılığı da artış göstermiştir. Derişim arttıkça tanecikler arası etkileşimler artacağından dolayı çökme kararlılığının azalması beklenirken, tam tersi bir durum gözlenmiştir. Düşük derişimlerde yerçekimi kuvveti baskın olurken, yüksek derişimlerde tanecikler arası itme kuvvetlerinin baskın olması, sonucun bu şekilde çıkmasına neden olmuş olabilir.

4.11. Elektoreolojik Ölçümler

4.11.1. Paralel Levha Elektrotlar ile Yapılan Akış Ölçümleri

Silikon yağı içerisinde çeşitli derişimlerde hazırlanan süspansiyonların çeşitli elektrik alan kuvvetleri (E) altındaki akış ölçümleri paralel levha elektrotlar arasında oda sıcaklığında yapıldı.



Şekil 4.16. Paralel plaka levha elektrotlar arasında ER akışkanının durumu: (a) Elektrik alanı uygulandığında, (b) ve (c) elektrik alanı kaldırıldığında

Şekil 4.16’de görüldüğü gibi elektrotlar arasına E uygulandığında (a durumu), akışkan katımsı bir hal almakta ve Newtonian olmayan bir reolojik davranış sergilemekte; E uzaklaştırıldığında ise (b ve c durumu) akışkan Newton yasasına uygun olarak yerçekimi kuvveti etkisi altında elektrotlar arasından akmaktadır. Bu

dönüşüm ER akışkanlarda milisaniye gibi çok kısa sürede ve tersinir olarak gerçekleşebilmektedir.

Bu çalışmada $c = 5-25$ (% , m/m) derişim aralığındaki süspansiyonların E varlığında akış süreleri ölçüldü. Paralel levha elektrotlar arasında $E = 0,0-0,83$ kV/mm aralığında ve $E = 0,083$ kV/mm artışıyla değişen değerlerde E uygulanarak akış ölçümleri gerçekleştirildi. Sabit E altında her bir numune için derişim arttıkça akış süresinin arttığı gözlemlendi. $E = 0,417$ kV/mm'de çeşitli derişimlerdeki süspansiyonların akış süreleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.

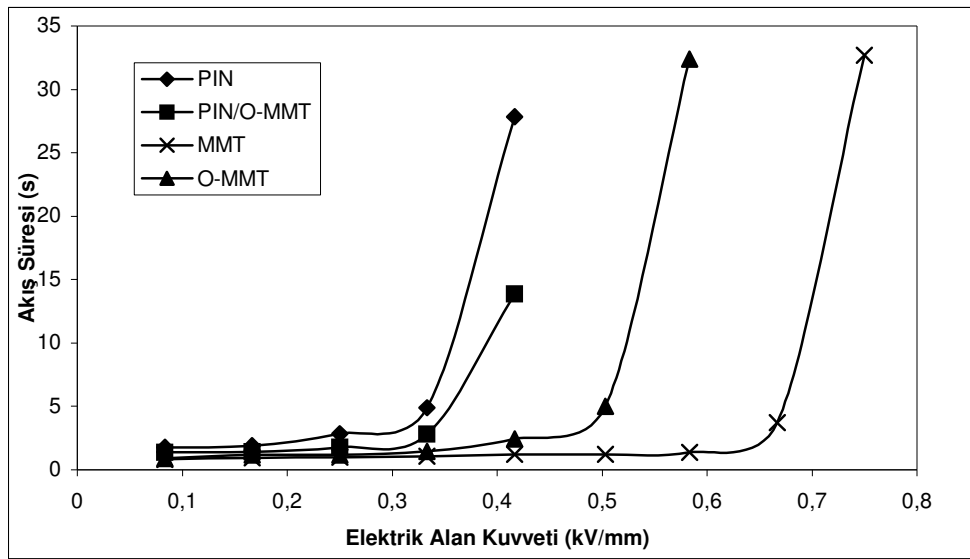
Çizelge 4.12. Süspansiyonların paralel levha elektrotlar arasından akış süreleri ($E = 0,417$ kV/mm)

Derişim (m/m) \ Süspansiyon	%5	%10	%15	%20	%25
PIN/SO	0,69	0,98	1,45	14,74	27,86
MMT/SO	0,78	0,82	0,83	0,89	1,23
O-MMT/SO	0,83	0,86	0,87	1,24	2,45
PIN/O-MMT/SO	0,80	0,87	1,2	1,42	13,86

Kütlece %25'lik PIN/SO için belirtilen E varlığında 27,86 s den sonra süspansiyonun elektrotlar arasında oluşturduğu köprüden dolayı akış kesildi ve daha uzun süre beklemlerde akış gerçekleşmedi. Aynı şartlarda kütlece %25'lik PIN/O-MMT/SO için akış süresi 13,86 s olarak tespit edildi. Kütlece %25'lik MMT/SO ve O-MMT/SO için ise elektrotlar arasında kararlı köprü oluşumu sırası ile 0,75 kV/mm ve 0,58 kV/mm'de gerçekleşmiştir. Şekil 4.17'de kütlece %25'lik süspansiyonların $E = 0,0-0,83$ kV/mm aralığında akış süreleri verilmiştir. Düşük E uygulandığında ise süspansiyonların elektrotlar arasından çok kısa sürede aktığı ve ancak belirli bir E değerine çıkıldığında akışın durduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen tüm akış verileri dikkate alındığında akış sürelerindeki yüzde artış şu şekilde değişmektedir: MMT (%36,5)<O-MMT (%65)< PIN/O-MMT (%94,2)<PIN (%97). PIN/O-MMT nanokompozitin $E = 0$ ile $E = 0,83$ kV/mm arasında akış süresindeki yüzde artışın MMT ile kıyaslandığında oldukça yüksek çıkması çalışmanın hedeflerinden birisinin

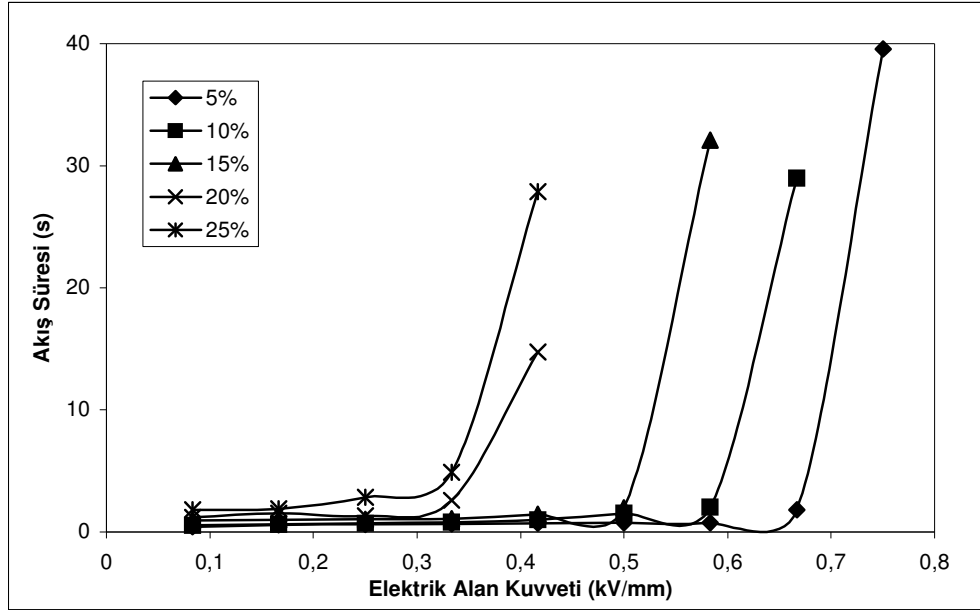
daha gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum ülkemizde yaygın olarak bulunan MMT'nin potansiyel endüstriyel uygulama alanları açısından oldukça büyük önem arz etmektedir.

Derişim arttıkça akış süresinin artması süspansiyonda dağılmış durumdaki taneciklerin E etkisi ile daha güçlü polarize olabilmeleri ve E indüklenmiş polarizasyon göstermelerinden kaynaklanmaktadır.

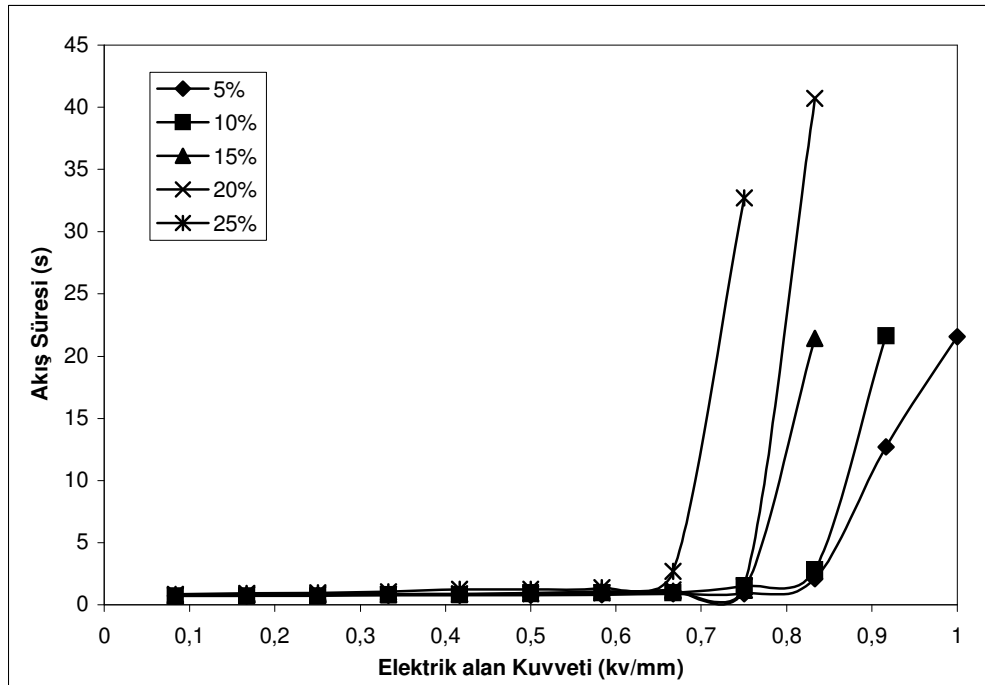


şekil 4.17. PIN/SO, MMT/SO, O-MMT/SO ve PIN/O-MMT/SO süspansiyonlarının elektrik alan kuvveti ile akış sürelerinin değişimi, $c = \%25$ (m/m)

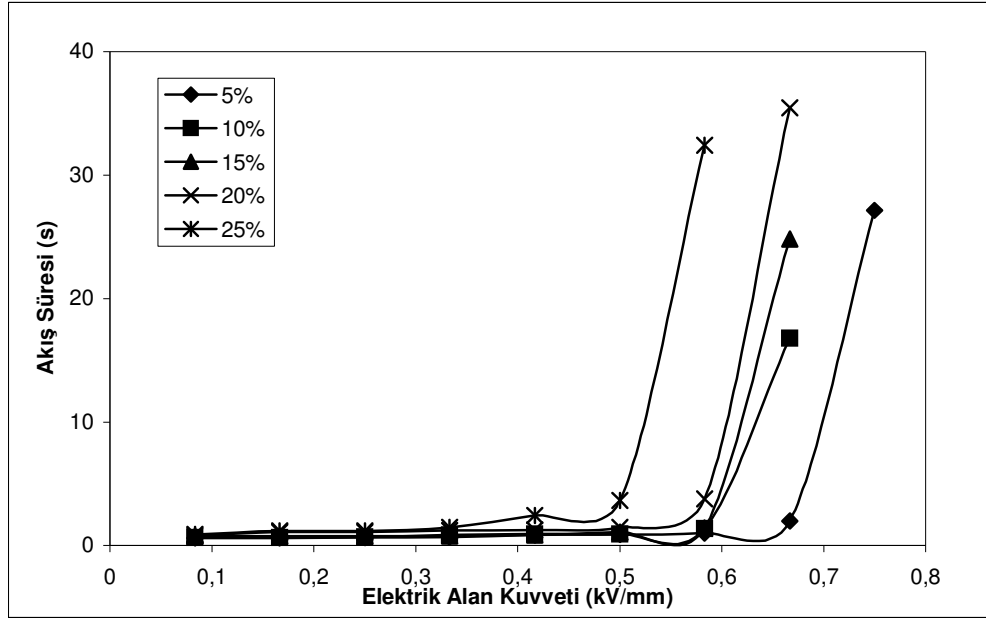
Her bir numune için akış ölçümlerinden elde edilen sonuçlar şekil 4.18a–şekil 4.18d'de verilmiştir.



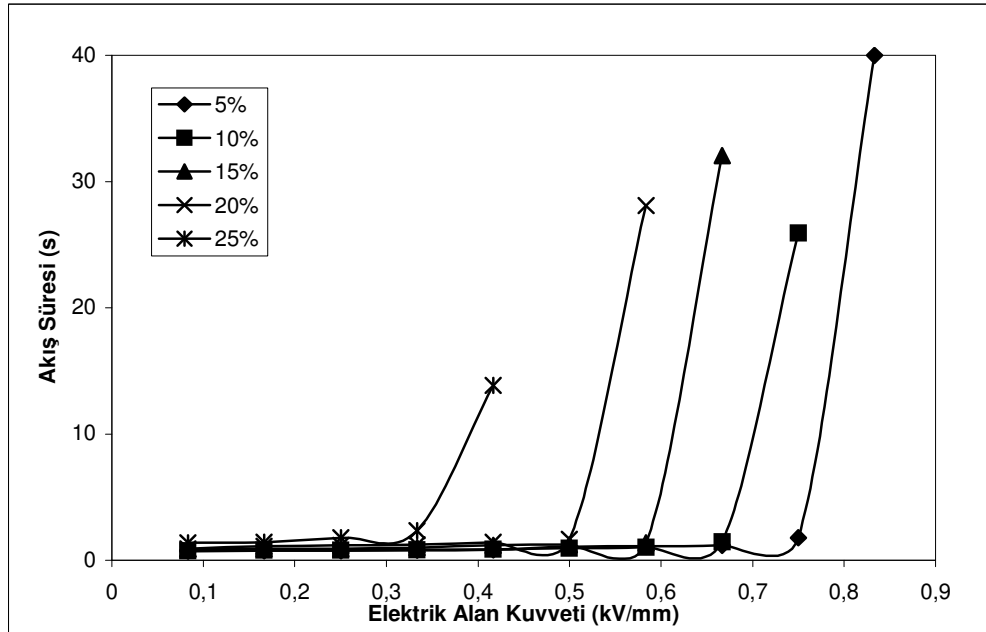
Şekil 4.18a. PIN/SO süspansiyonlarının akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi, $c = 5-25$ (% , m/m)



Şekil 4.18b. MMT/SO süspansiyonlarının akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi, $c = 5-25$ (% , m/m)



Şekil 4.18c. O-MMT/SO süspansiyonlarının akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi, $c = 5-25$ (% , m/m)

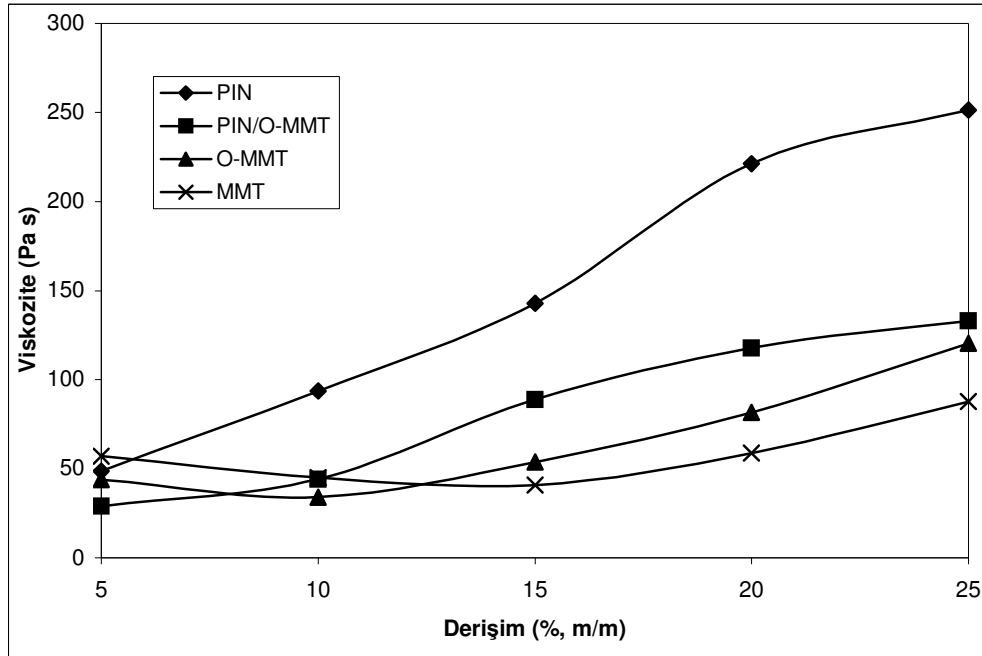


Şekil 4.18d. PIN/O-MMT/SO süspansiyonlarının akış sürelerinin elektrik alan kuvveti ile değişimi, $c = 5-25$ (% , m/m)

Grafiklerde görüldüğü gibi sabit elektrik alanda kütlece yüzde derişim arttıkça süspansiyonların akış süreleri artmaktadır. Düşük E değerlerinde akış süreleri çok düşük artışlar gösterirken, belirli bir eşik enerjisi (E_t) değerden sonra akış süresi keskin bir şekilde artış sergilemektedir. Kütlece %25'lik süspansiyonların E_t değerlerindeki değişim şu şekildedir: $E_{t(PIN/SO)}$ (0,33 kV/mm) < $E_{t(PIN/O-MMT/SO)}$ (0,33 kV/mm) < $E_{t(O-MMT/SO)}$ (0,5 kV/mm) < $E_{t(MMT/SO)}$ (0,66 kV/mm). Görüldüğü gibi MMT ve O-MMT uygulanan E'yi PIN ve PIN/O-MMT'den yaklaşık iki kat daha geç algılamaktadır. Bu durum da PIN ile MMT'nin uyumlu bir kompozit oluşturduğunu desteklemektedir.

4.11.2. Elektroeometre ile Yapılan Elektroeolojik Ölçümler

Derişimin viskozite üzerine etkisi



Şekil 4.19. PIN/SO, PIN/O-MMT/SO, MMT/SO, O-MMT/SO süspansiyonları için viskozite üzerine derişimin etkisi, $E = 0,9$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 0,2$ s⁻¹, $T = 25$ °C

Hazırlanan numunelerde süspansiyon derişiminin elektrik alan viskozite (η_E) üzerine etkisini araştırmak amacı ile bir seri derişimde ($c = 5-25$, % m/m) ve $E = 0,9$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 0,2$ s⁻¹, $T = 25$ °C sabit şartlarda deneyler yapıldı ve elde edilen sonuçlar

Şekil 4.19’da verildi. Elektrik alan viskozite büyük ölçüde süspansiyon içerisindeki taneciklerin akış özelliklerinden ve kutuplanabilirliklerinden etkilenir. Şekil 4.19’da görüldüğü gibi bütün numunelerde artan süspansiyon derişimi ile η_E değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu etki çalışılan malzemelerde %25 (m/m) derişimde aşağıdaki sıralamaya göre bir değişiklik göstermiştir: $\eta_{E(PIN)}$ (251,39 Pa s) > $\eta_{E(PIN/O-MMT)}$ (133,08 Pa s) > $\eta_{E(O-MMT)}$ (120,21 Pa s) > $\eta_{E(MMT)}$ (87,73 Pa s). PIN/O-MMT/SO ve MMT/SO için ölçülen maksimum η_E değerleri dikkate alındığında yaklaşık %53’lük bir viskozite artışı tespit edilmiştir.

Elektrik alan viskozitenin derişimle yükselme eğilimi parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Elektrik alan ile polarizasyon kuvvetleri arasında aşağıdaki bağıntı geçerlidir [129].

$$F_p = \frac{\epsilon_2 r^6 E^2}{\rho^4} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte;

F_p : polarizasyon kuvveti,

ϵ_2 : taneciklerin dielektrik sabiti

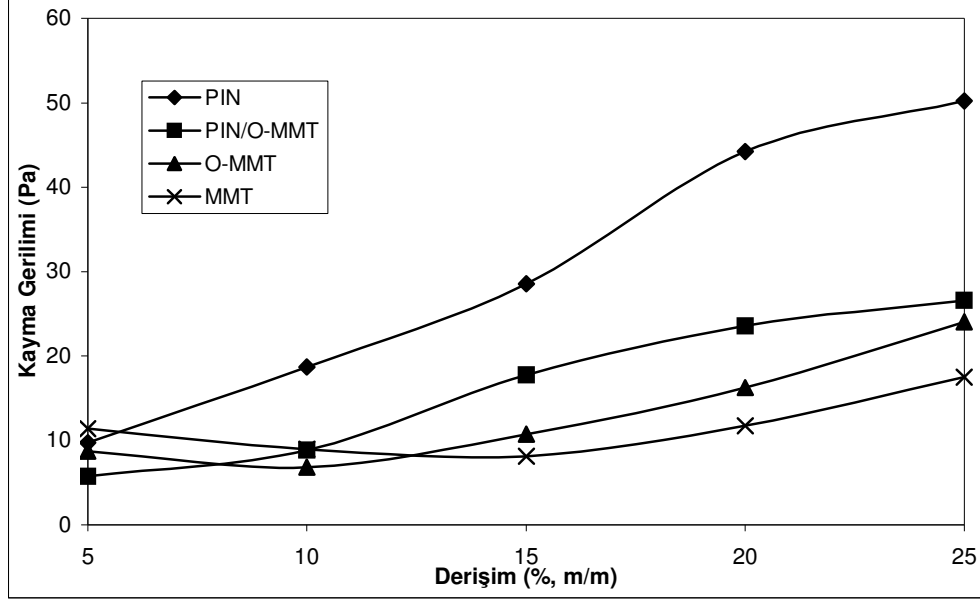
r : tanecik yarıçapı

E : elektrik alan kuvveti

ρ : tanecikler arası mesafe olarak tanımlanır.

Bu eşitliğe göre ρ değerinin azalması ile F_p artmakta buna bağılı olarak da η_E değerinde artış görülmektedir. Yapılan çalışmalarda E altında tanecikler arası etkileşimin artması sonucu, tanecik hacim kesri ile lineer [130] veya parabolik [69] olarak sürekli artan bir kayma gerilimi ya da viskozite eğrisi elde edildiği rapor edilmiştir. Bizim yaptığımız deneyler sonucunda da Şekil 4.18’de görüldüğü gibi çalışılan bütün numunelerde derişim artışı ile η_E değerinde lineer artışlar gözlenmiştir. Bu durum tanecikler arası polarizasyon kuvvetlerinin artan derişim ile artmasına atfedilebilir. Benzer çalışmalar literatürde de rapor edilmiştir [131].

Derişimin kayma geriliminin üzerine etkisi



Şekil 4.20. PIN/SO, PIN/O-MMT/SO, MMT/SO, O-MMT/SO süspansiyonları için kayma gerilimi üzerine derişimin etkisi, $E = 0,9 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Elektreoloji, elektrik alanın sıvı dispersiyonlar üzerine olan etkisi ile ilgilendir. Bu etki ya sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç ya da sıvının katımsı bir hal alması şeklinde kendini gösterir. Elektrik alan kayma gerilimi (τ_E), malzemenin akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Süspansiyonun derişimi, τ_E üzerine etki eden en önemli etkenlerden birisidir. Akışkan içerisindeki dağılmış tanecik sayısı ne kadar fazla ise, τ_E da o kadar büyüktür. Bir ER akışkanda istenen en ideal τ_E değeri, onun uygulama amacına bağlı olarak değişir. Örneğin, dinamik titreşim sönümleyicilerde akışkanın yanıt verme süresi ve aşındırıcılığının az olması, akışkanın yüksek τ_E değerine sahip olmasından çok daha fazla önem teşkil etmektedir [132].

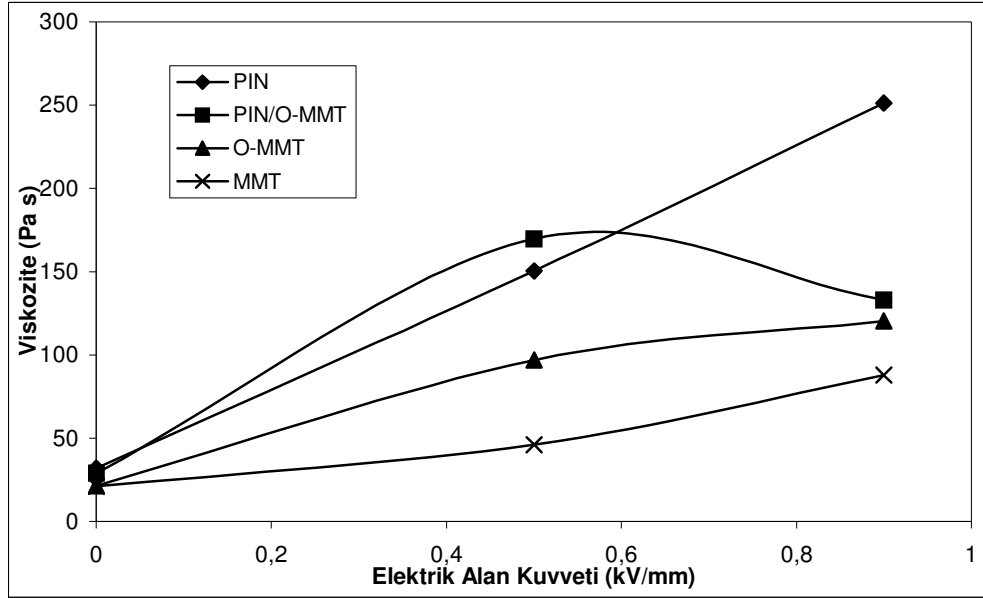
Hazırlanan numunelerde süspansiyon derişiminin τ_E üzerine etkisini incelemek amacı ile bir seri derişimde ($c = 5\text{--}25, \% \text{ m/m}$) ve $E = 0,9 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ sabit koşullarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Bütün numunelerde artan süspansiyon derişimi ile τ_E değerlerinde artış

gözenmiştir. Çalışılan malzemelerde %25 derişimde aşığıdaki sıralamaya göre bir maksimum τ_E tespit edilmiştir: $\tau_{E(\text{PIN})}$ (50,19 Pa) $>$ $\tau_{E(\text{PIN/O-MMT})}$ (26,6 Pa) $>$ $\tau_{E(\text{O-MMT})}$ (24,04 Pa) $>$ $\tau_{E(\text{MMT})}$ (17,51 Pa). PIN/O-MMT nanokompoziti ve MMT için ölçülen maksimum τ_E değerleri dikkate alındığında yaklaşık %52'lik bir kayma gerilimi artışı tespit edilmiş olup, η_E değerinin derişimle artış oranı (%53) ile uyum içerisinde dir.

Yavuz ve ark. tarafından polistiren-*b*-poliizopren kopolimer/SO süspansiyonlarının elektoreolojik özelliklerinin incelendiği bir çalışma [133] ile Yılmaz ve ark. tarafından CaCO₃/SO süspansiyonlarının ER özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada [134] derişim ile kayma gerilimi doğru orantılı olarak artarken, bazı çalışmalarda ise [135-138] önce lineer bir artış ve daha sonra derişim artışı ile bir azalma gözlenmiştir. Choi ve arkadaşları da, selüloz fosfat esterleri ile yapmış oldukları çalışmada [139] kayma gerilimi farkının derişim ile lineer bir artış gösterdiğini, ayrıca kitosan fosfat ile yapmış oldukları çalışmada ise [140], kayma gerilimi farkının artan derişim ile önce bir artış ardından yavaş bir azalma gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Elektrik alan kuvvetinin viskozite üzerine etkisi

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 surfaktanın adezyon kuvvetleri, van der Waals çekme ve elektrostatik itme kuvvetleri gibi diğer kuvvetler de oluşmaya başlar [141]. ER süspansiyonların yapısı ve ER aktivitelerinin derecesi, bütün bu kuvvetlerin birbiriyle yarışmasına bağlıdır [142].

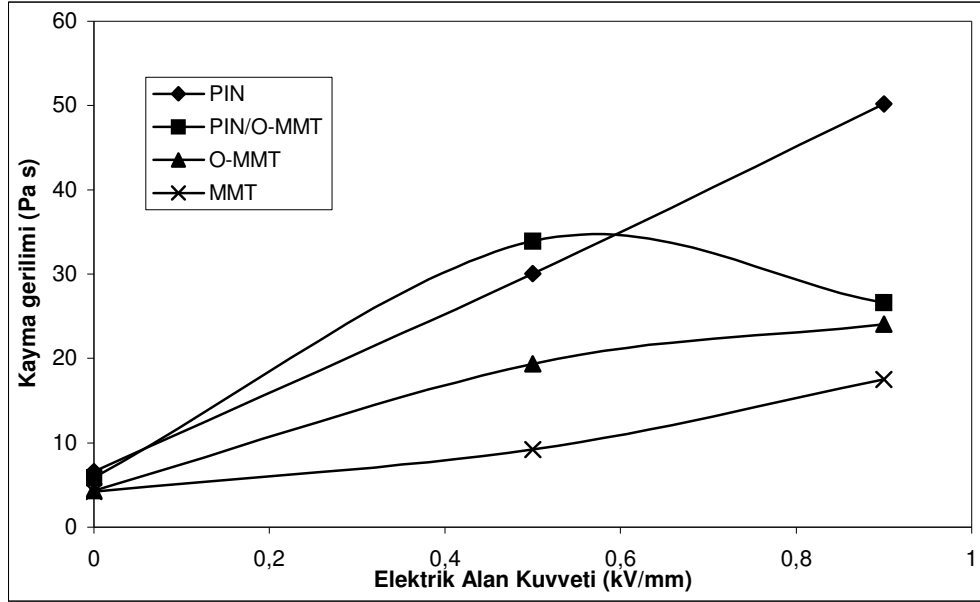


Şekil 4.21. PIN, PIN/O-MMT, MMT, O-MMT süspansiyonları için viskozite üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi, $c = \%25$ (m/m), $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Şekil 4.21’de görüldüğü gibi PIN/O-MMT/SO sistemi hariç bütün süspansiyonlarda uygulanan E ile η_E lineer bir artış göstermiştir. PIN/O-MMT/SO süspansiyon sistemi için ise yüksek E ’de η_E ’de azalma görülmektedir. Malzemeye E uygulandığında tanecikler arası polarizasyon kuvvetlerinin (F_p) büyüklüğü artar ve tanecikler hızlı bir şekilde alt ve üst paralel plaka elektrotlar arasında, elektrotlara dik yönde bir lif yapısı oluşturur. Bu yeni lif yapısı da η_E ’de artışa yol açar. PIN/O-MMT/SO sisteminin $\eta_{E=0}$ değeri $\eta_{E=0,9}$ değeri ile kıyaslandığında yaklaşık 5 kat artış gösterirken PIN için bu artış 8 kat, O-MMT için 6 kat ve MMT için ise 4 kat olarak tespit edilmiştir. Bunun yanında PIN/O-MMT/SO sisteminin artan E ile önce artış sonra bir azalma davranışı sergilemesi, tanecikler arasında yüksek derişimlerde oluşan elektriksel çift tabakadan kaynaklanmış olabilir [143]. Bu durumda tanecikler arası etkileşimlerin azalması $\eta_{E \neq 0}$ ’nın azalmasıyla sonuçlanır. Benzer davranışların poli(*o*-toluidin)/Zn/SO [144] ve PAn/SO [145] süspansiyonlarında da gözlemlendiği rapor edilmiştir. Choi ve arkadaşları [79] polianilin silikon yağı içerisindeki süspansiyonun viskozitesinin, artan E ile lineer olarak arttığını rapor etmişlerdir. Ayrıca Ünal ve arkadaşları tarafından CaCO_3/SO sistemi ile yapılan çalışmada, $E = 2$

kV/mm, $c = \%20$ ve $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ şartlarında en yüksek viskozite değeri 275 Pa s olarak gözlenmiştir [134].

Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi



Şekil 4.22. PIN/SO, PIN/O-MMT/SO, MMT/SO, O-MMT/SO süspansiyonları için kayma gerilimi üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi, $c = \%25$ (m/m), $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Kayma gerilimi (τ) ER olayında kritik parametrelerden bir tanesi olup teorik ve deneysel açılardan oldukça büyük ilgi görmektedir [146]. Şekil 4.22 ER özellikleri araştırılan dört numune için τ 'nın E ile değişimini göstermektedir. Teorik olarak τ ile E^2 arasında lineer bir ilişki beklenmekte iken (Eş. 4.3) .PIN/O-MMT/SO sisteminin yüksek derişimleri hariç diğer üç süspansiyon sisteminde τ ile E arasında lineer bir ilişki tespit edilmiştir.

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

Bu eşitlikte;

ϕ : tanecik hacim kesri,

K_f : dağılma ortamı sıvısının dielektrik geçirgenliği,

β : dc veya düşük ac'lerde ölçülen bağıl polarlanabilirliği ifade etmektedir [147, 148].

Çalışılan dört numunede $c = \%25$ (m/m) derişimde ve $E = 0,9$ kV/mm'de aşağıdaki sıralamaya göre bir maksimum τ_E değeri tespit edilmiştir: $\tau_{E(\text{PIN})}$ (50,19 Pa) $>$ $\tau_{E(\text{PIN/O-MMT})}$ (26,6 Pa) $>$ $\tau_{E(\text{O-MMT})}$ (24,04 Pa) $>$ $\tau_{E(\text{MMT})}$ (17,51 Pa).

Derişimin polarizasyon kuvvetleri üzerine etkisi

ER özellikleri araştırılan dört numune için Eş.4.5 kullanılarak hesaplanan elektrik alan indüklenmiş viskoz kuvvetlerin ($F_{\eta E}$) süspansiyon derişimi ile değişimi Şekil 4.23'de verilmiştir.

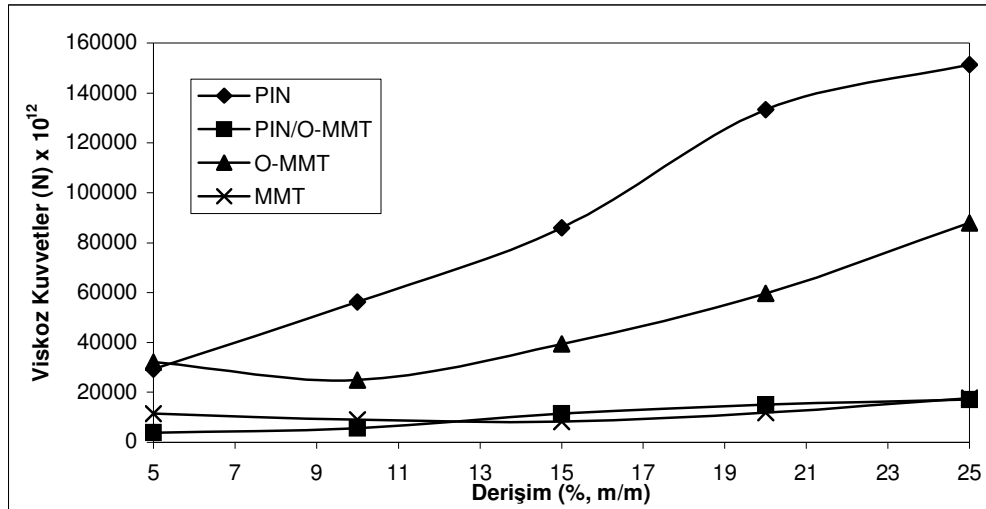
$$F_{\eta E} = 6\pi\eta_s r^2 \dot{\gamma} \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte;

η_s : süspansiyon viskozitesi,

r : dağılan fazdaki tanecik yarıçapı,

$\dot{\gamma}$: kayma hızını ifade etmektedir.



Şekil 4.23. PIN/SO, PIN/O-MMT/SO, MMT/SO, O-MMT/SO süspansiyonları için viskoz kuvvetler üzerine derişimin etkisi, $E = 0,9$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 0,2$ s⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$

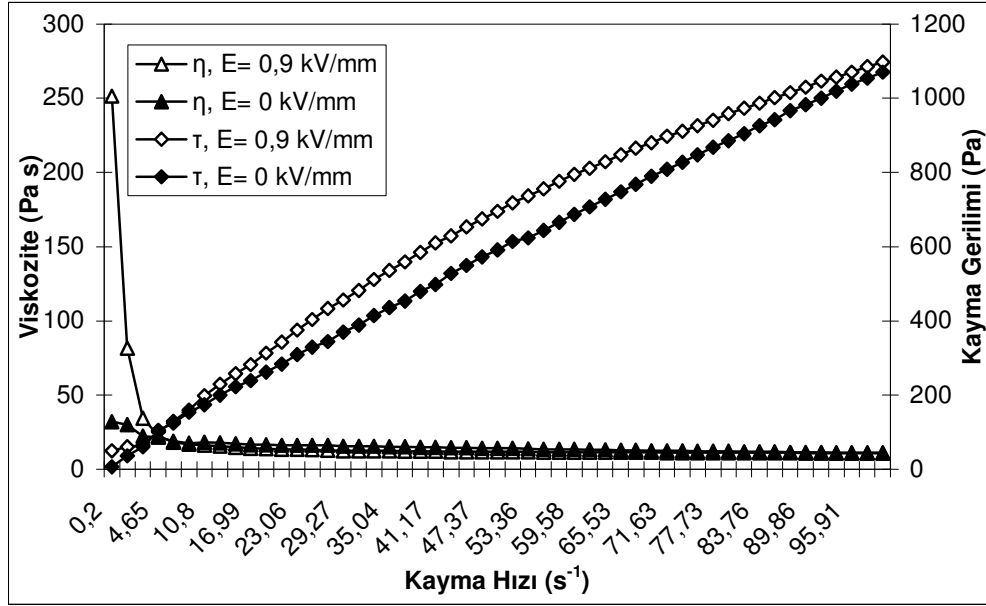
Dört numuneden hazırlanan süspansiyon sistemine $E = 0,9$ kV/mm uygulandığında tanecikler arasında etkin hale gelen $F_{\eta E}$ nedeniyle tanecikler bir araya istiflenerek reometrenin alt ve üst plakaları arasında E ye dik yönde zincir yapıları oluşturur. Dağılan ve dağıtıcı fazdan oluşan iki bileşenli ER sistemlerinde ER aktiviteden yüzeyler arası polarizasyon sorumludur [4]. Yapılan ölçümlerde $F_{\eta E}$ artan süspansiyon derişimi ile arttığı tespit edilmiştir. Bu davranış elektrik yüklenmiş taneciklerin polarlanabilirliklerindeki artışa atfedilebilir. Çalışılan numunelerde $c = \%25$ (m/m) süspansiyon derişiminde maksimum $F_{\eta E}$ değişiminin aşığıdaki sıralamada olduğu belirlenmiştir: $F_{\eta E(\text{PIN})} (15 \times 10^{-8} \text{ N}) > F_{\eta E(\text{O-MMT})} (8,8 \times 10^{-8} \text{ N}) > F_{\eta E(\text{MMT})} (1,8 \times 10^{-8} \text{ N}) > F_{\eta E(\text{PIN/O-MMT})} (1,7 \times 10^{-8} \text{ N})$. Benzer davranışlar CaCO_3/SO [134], $\text{PIN/PVA}/\text{SO}$ [149] ve $\text{PT/POM}/\text{SO}$ [150] sistemlerinde de rapor edilmiştir.

Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi

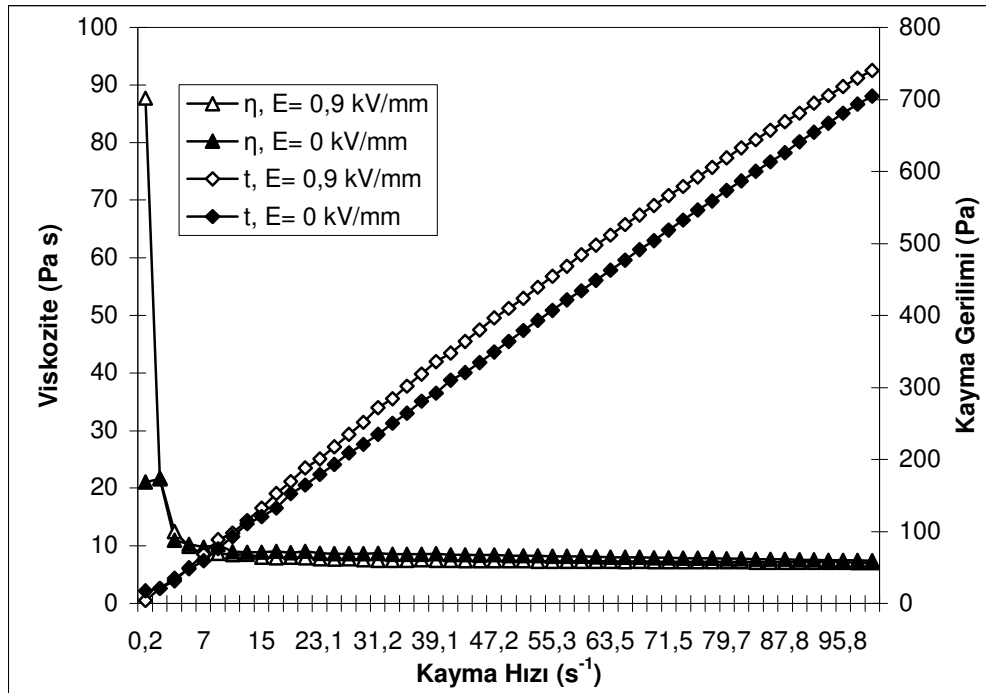
PIN/SO , MMT/SO , $\text{O-MMT}/\text{SO}$ ve $\text{PIN/O-MMT}/\text{SO}$ süspansiyon sistemleri için $E = 0$ kV/mm ve $E = 0,9$ kV/mm değerlerinde kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi sırasıyla Şekil 4.24 (a-d)'de verilmiştir.

Şekillerden görüldüğü gibi çalışılan dört numunede de artan $\dot{\gamma}$ ile τ değerlerinde Newtonian olmayan akışa uygun artışlar tespit edilmiştir. Bu artışlar E varlığında $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ değerinde aşığıdaki değişimi izlemiştir: $\tau_{\text{PIN}} (1097 \text{ Pa}) > \tau_{\text{PIN/O-MMT}} (967 \text{ Pa}) > \tau_{\text{MMT}} (740 \text{ Pa}) > \tau_{\text{O-MMT}} (677 \text{ Pa})$.

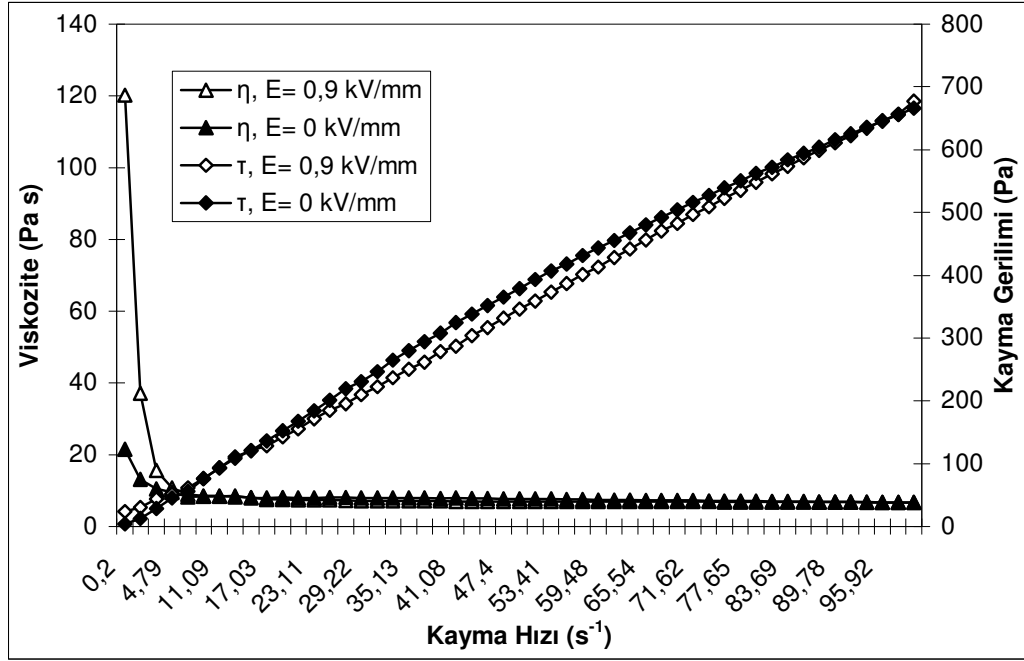
Çalışılan dört süspansiyon sistemi için de $\dot{\gamma}$ ile η değişimlerine bakıldığında $\dot{\gamma}$ artışı ile süspansiyonların η değerlerinin üstel olarak azaldığı gözlenmektedir ve kayma incelmesi türünden Newtonian olmayan viskoelastik davranışlar tespit edilmiştir. Grafikler incelendiğinde PIN için 19 s^{-1} , MMT için 10 s^{-1} , O-MMT için 7 s^{-1} ve PIN/O-MMT için 11 s^{-1} kayma hızı değerlerine kadar viskozite değerlerinde azalma gözlenmiş daha yüksek $\dot{\gamma}$ değerlerinde ise η değerlerinin $\dot{\gamma}$ 'daki artıştan bağımsız hale geldiği ve yapıların $\dot{\gamma}$ etkisi ile dağıldığı tespit edilmiştir.



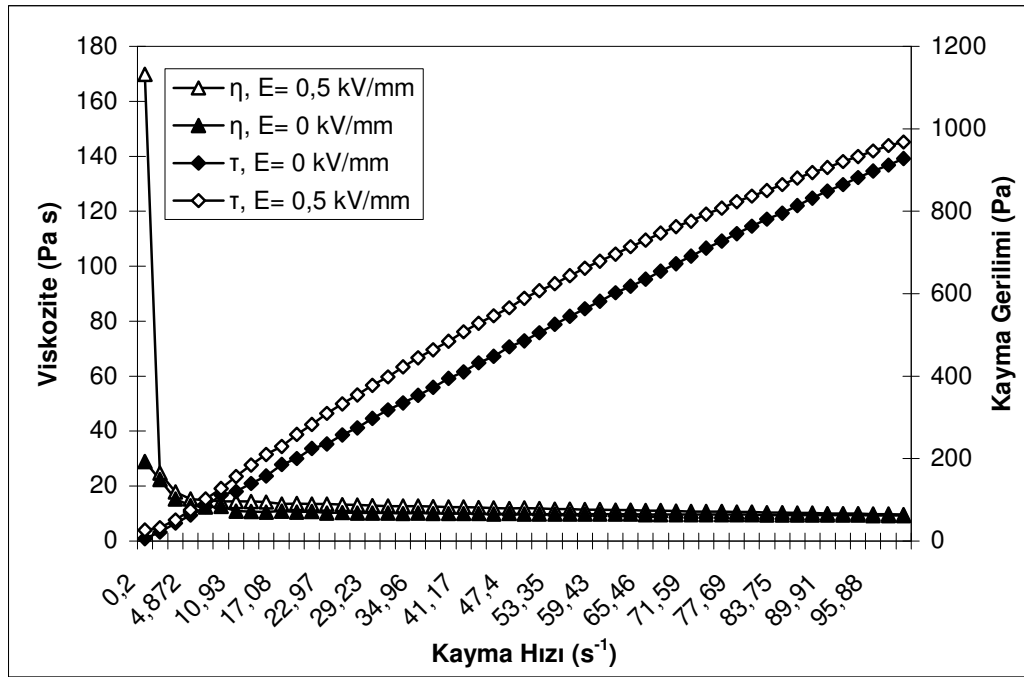
Şekil 4.24a. PIN/SO süspansiyonunda viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi, $c = \%25$ (m/m), $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.24b. MMT/SO süspansiyonunda viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi, $c = \%25$ (m/m), $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.24c. O-MMT/SO süspansiyonunda viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi, $c = \%25$ (m/m), $T = 25^\circ C$



Şekil 4.24d. PIN/O-MMT/SO süspansiyonunda viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi, $c = \%25$ (m/m), $T = 25^\circ C$

Sıcaklığın kayma gerilimi üzerine etkisi

Sıcaklık etkisi ER aktiviteyi değerlendirmek için önemli parametrelerden birisidir. Çalışılan dört numune için yüksek sıcaklıklarda güç kayıplarının olup olmadığını belirlemek amacı ile sıcaklığa karşı kayma gerilimi deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.25’de verilmiştir.

Yüksek sıcaklığın 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 sıcaklık taneciklerin çarpışma sayısının artmasını sağlar. Ayrıca yüksek sıcaklıkta Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı zayıf hale gelir. Bu durum ER etkinin azalmasına neden olur.

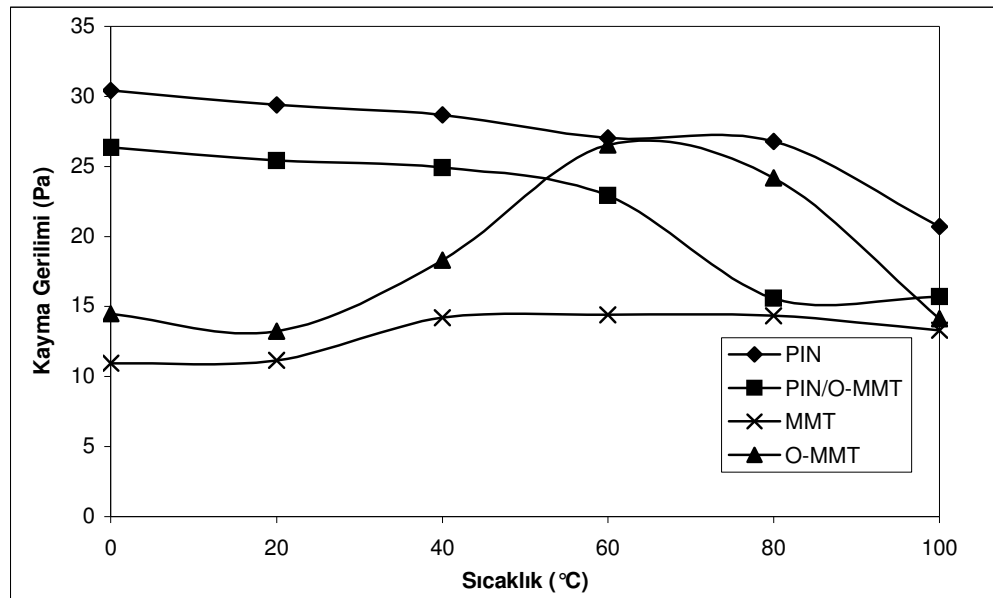
Şekil 4.25’de görüldüğü gibi PIN/SO ve PIN/O-MMT/SO süspansiyon sistemlerinde artan sıcaklık ile 60°C’ye kadar τ değerlerinde belirgin bir azalma tespit edilmemiş, 60–100°C arasında ise her iki süspansiyon sisteminde de güç kayıpları tespit edilmiştir. 0–100°C arasında PIN/SO ve PIN/O-MMT/SO süspansiyon sistemleri için sırasıyla $\Delta \tau = 9,72$ Pa ve 10,65 Pa kayıp olduğu belirlenmiştir. MMT/SO süspansiyon sisteminde artan sıcaklık ile τ değerlerinde $\Delta \tau = 2,33$ Pa’lık bir güç kazancı tespit edilmiştir.

O-MMT/SO süspansiyon sisteminin τ değerlerinde ise 60°C civarında bir maksimum ardından bir azalma gözlenmiştir. Bu azalma 0–100°C arasında $\Delta \tau = 0,36$ Pa’lık bir güç kaybına karşı gelmektedir.

Literatürde çeşitli inorganik ve polimerik sistemler için yüksek sıcaklıklarda ER aktivitede artışlar rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda yüksek sıcaklıklardaki ER aktivite artışı yapısında su bulunan sistemler için elektriksel çift tabakanın polarizasyonundan; yapısında su bulunmayan kuru ER aktif sistemler için ise

taneciklerin intrinsik özelliklerindeki (iyon mobilitesi gibi) artıştan kaynaklandığı rapor edilmiştir [151-154].

Bu yorumların ışığında MMT/SO süspansiyon sistemindeki τ artışı da yapıda bulunan H_2O molekülleri nedeniyle yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilecek elektriksel çift tabakanın polarizasyonuna atfedilebilir. O-MMT/SO süspansiyon sisteminde yüksek sıcaklıklarda ER aktivitede gözlenen artış ise yapıda bulunan yüzey aktif maddeden dolayı ortamın artan iyon mobilitesine atfedilebilir.



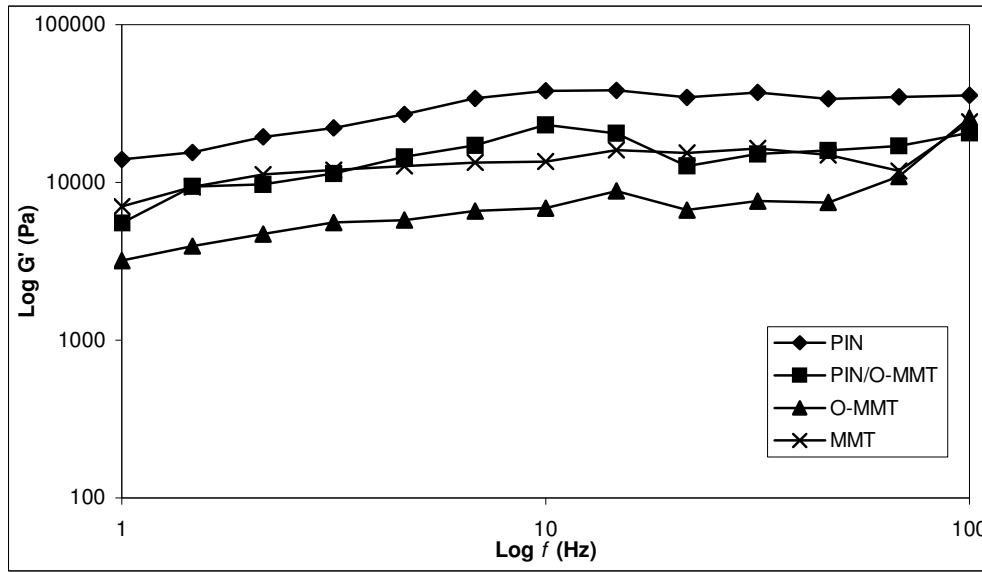
Şekil 4.25. PIN/SO, PIN/O-MMT/SO, MMT/SO, O-MMT/SO süspansiyonları için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi, $c = \% 25$ (m/m), $E = 0,5$ kV/mm, $\dot{\gamma} = 0,2$ s⁻¹

Elastik modüle frekansın etkisi

ER akışkanların dinamik viskoelastik özelliklerini karakterize etmek için frekans önemli bir faktördür. ER özellikleri araştırılan dört süspansiyon sistemi için frekansın (f) malzemelerin elastik modülü (G') üzerine etkisini araştırmak üzere $E = 0,9$ kV/mm ve $c = \%25$ (m/m) sabit şartlarda bir seri ölçümler alındı ve elde edilen

sonuçlar Şekil 4.26'de gösterildi. Bu deney sırasında ölçümlerin küçük gerinim aralığında olmasını temin etmek için kayma gerilimi değeri $\tau = 1$ Pa olarak set edildi.

Şekilde görüldüğü gibi dört malzemede de artan f ile G' değerlerinde azda olsa artışlar tespit edilmiş, pek çok malzemede yüksek f değerlerinde gözlenen G' kayıplarına [71, 155, 156] rastlanmamıştır. Bu durum malzemelerin viskoelastik karakteristilerinin tipik bir göstergesi olup, yüksek f değerlerinde malzemelerin titreşim sönümleme kapasitelerinin olduğunu göstermektedir. Literatürde de yüksek f değerlerinde PANI/Na⁺-MMT/SO [90], PANI/SO [155] ve poliinden/kaolin/SO [157] için de G' değerlerinde artışlar rapor edilmiştir.



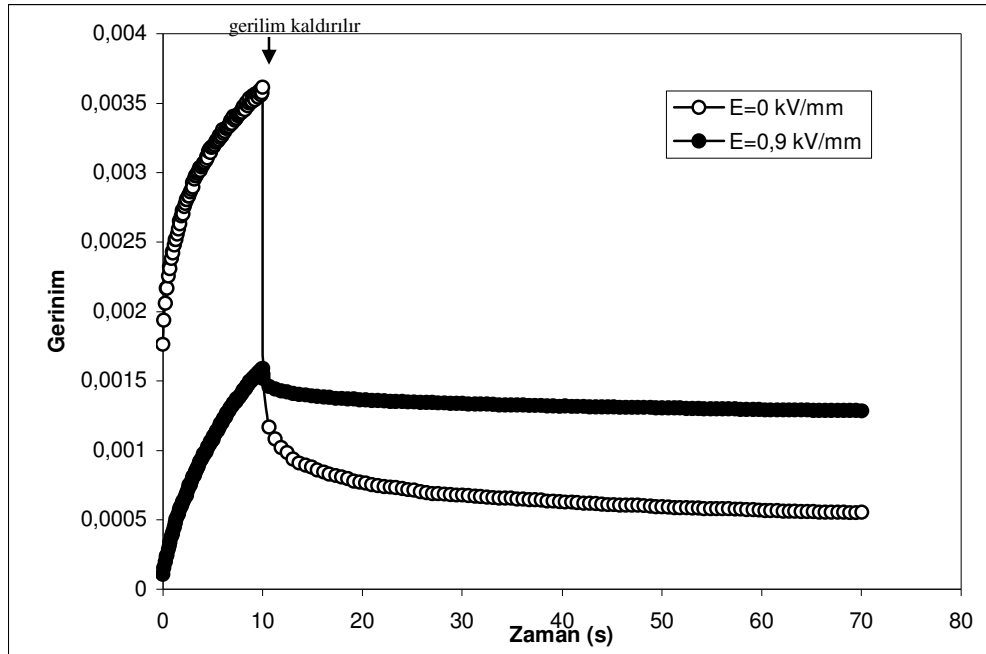
Şekil 4.26. Süspansiyonların elastik modüllerinin frekans ile değişimi,
 $c = \%25$ (m/m), $E = 0,9$ kV/mm, $\tau = 1$ Pa, $T = 25$ C

Sürünme deneyleri

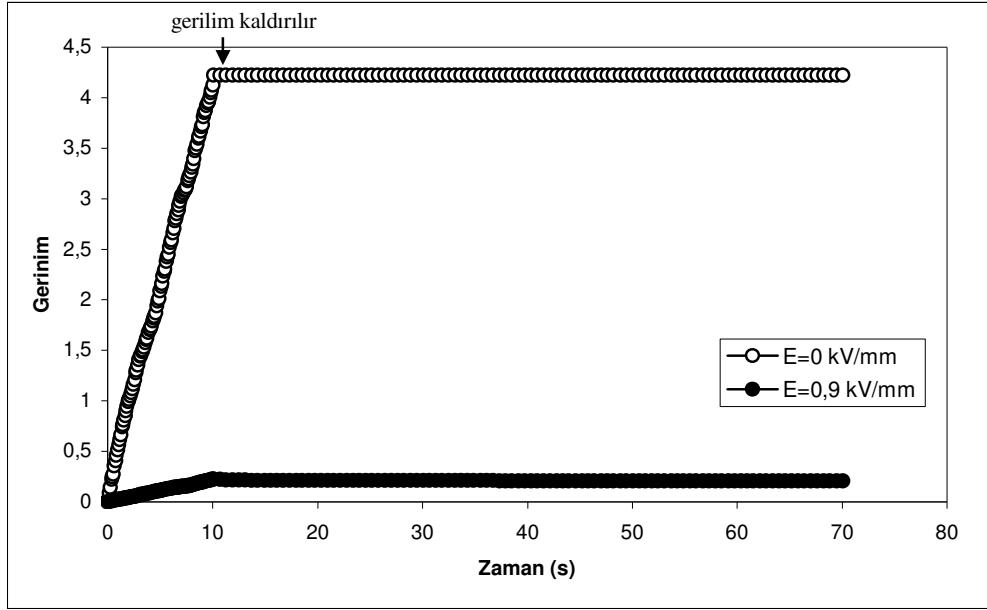
Bir malzemede deformasyon ve geri kazanım özellikleri üzerine bilgi elde etmede sürünme testleri kritik metotlardan birisidir. Sürünme deneylerinde, izotermal Şartlar altında malzemeye anlık sabit gerilim uygulanır ve gerinimdeki artış uygulanan süre boyunca ölçülür. Gerilim kaldırıldığında zamana bağlı bazı deformasyonlar geri kazanılabilir [87]. Polimerik malzemenin sürünme testlerine göstereceği tepki

(zincirlerin yeniden düzenlenme hareketleri) malzemenin moleküler yapısına, gerilimin büyüklüğüne ve uygulanma süresine, sıcaklığa ve yapının 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 [158].

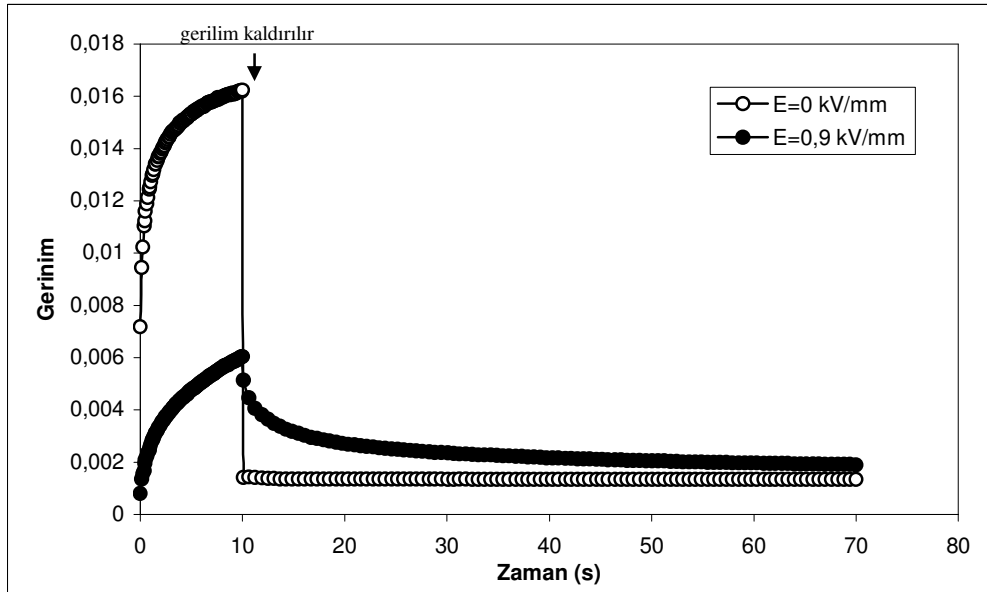
Viskoelastik akış ve akış özelliklerini incelemek amacı ile yapılan sürünme deneylerinde, çalışılan dört süspansiyona $t = 10$ s süre ile $\tau = 10$ Pa sabit bir gerilim uygulanmış ve artan deformasyon (gerinim, γ) ölçülmüş ve daha sonra uygulanan gerilim kaldırılarak malzemede meydana gelen deformasyonlar izlenmiştir. PIN/SO, MMT/SO, O-MMT/SO ve PIN/O-MMT/SO süspansiyon sistemleri için elde edilen sonuçlar sırası ile Şekil 4.27 (a-d)'de verilmiştir.



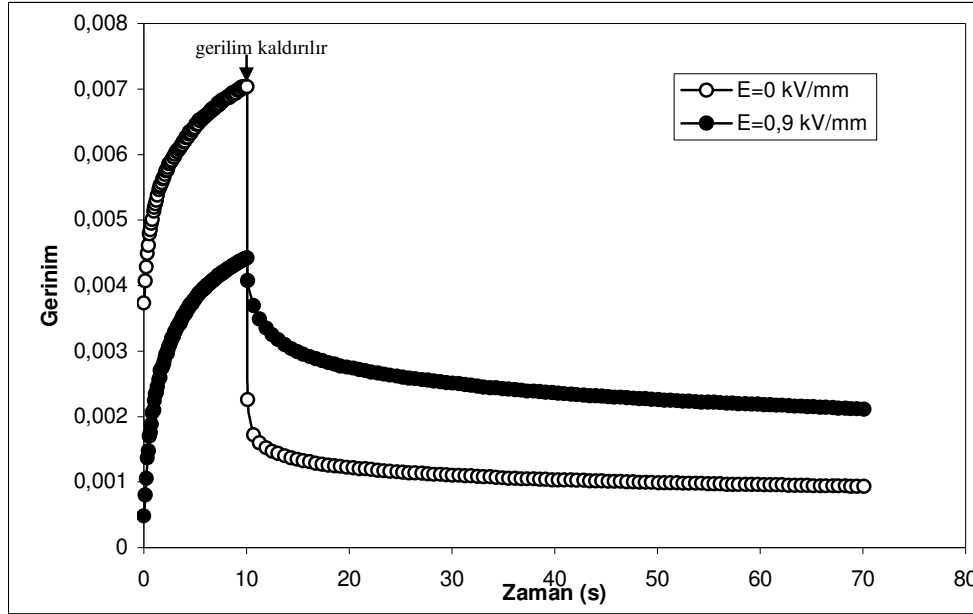
Şekil 4.27a. PIN/SO için gerinimin zaman ile değişimi, $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $c = \%25$ (m/m), $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.27b. MMT/SO için gerininimin zaman ile değişimi, $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $c = \%25$ (m/m), $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.27c. O-MMT/SO için gerininimin zaman ile değişimi, $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $c = \%25$ (m/m), $T = 25^\circ\text{C}$



Şekil 4.27d. PIN/O-MMT/SO için gerininim zaman ile değişimi, $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $c = \%25$ (m/m), $T = 25^\circ\text{C}$

Şekil 4.27b'de gösterilen MMT/SO süspansiyon sistemi için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrisi incelendiğinde hem $E = 0$ hem de $E = 0,9$ kV/mm şartlarında, MMT/SO saf viskoz bir malzeme gibi davranmış ve uygulanan $\tau = 10$ Pa gerilim neticesinde kalıcı yüksek deformasyon göstermiş; $t = 10$ s sonunda gerilim kaldırıldığında ise viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilememiştir. Bu durum bağ gerilmeleri için kullanılan enerjinin depolanmadığını ve tamamen dağıldığını göstermektedir [85]. Elektrik alan altında gözlenen viskoz deformasyonun daha düşük olması da taneciklerin reometrenin elektrotları arasında polarize olarak güçlü bir zincir yapısı oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

Sırasıyla Şekil 4.27 (a, c, d)'de gösterilen PIN/SO, O-MMT/SO ve PIN/O-MMT/SO süspansiyon sistemleri için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrileri incelendiğinde hem $E = 0$ hem de $E = 0,9$ kV/mm şartlarında malzemelerde MMT/SO'nun aksine lineer olmayan viskoelastik deformasyonlar tespit edilmiştir. Uygulanan gerilim kaldırıldıktan sonra ise her üç malzeme de lineer olmayan viskoelastik geri kazanımlar belirlenmiştir. Ancak E altında yapılan sürünme deneylerinde eğrilerin

altında kalan ve tersinmez deformasyonlara karşılık gelen alanların daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum uygulanan E'nin malzemede polarizasyona yol açtığını ve malzemenin deformasyonu hafızasında tuttuğunu göstermektedir. Diğer taraftan tersinmez viskoelastik deformasyona karşılık gelen alanların büyüklükleri karşılaştırıldığında ise PIN/O-MMT>PIN>O-MMT olduğu da görülmektedir.

Süspansiyonlar için uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak Eş. 4.6 kullanılarak hesaplanan % geri kazanılan gerinimler Çizelge 4.13'de verilmiştir.

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

Bu eşitlikte;

γ_i : uygulanan gerilimin kaldırılmasından önceki toplam gerinim,

γ_f : gerinim kaldırıldıktan sonraki belirlenen son gerinimi ifade etmektedir [159].

Çizelge 4.13. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu % geri kazanılan gerinim sonuçları

%Geri kazanılan gerinim Malzeme	E = 0 kV/mm	E = 0,9 kV/mm
	PIN/SO	85
MMT/SO	0	8
O-MMT/SO	92	68
PIN/O-MMT/SO	87	52

Çizelge 4.13'de görüldüğü gibi E varlığında % geri kazanımların değeri MMT/SO hariç azalmıştır. % geri kazanılan gerinim değerleri beklenildiği gibi O-MMT>PIN/O-MMT>PIN>MMT sıralamasında çıkmıştır. Nanokompozitte geri kazanımın %87'den %52'ye düşmesi malzemenin E'yi algıladığını, hafızasında tuttuğunu ve akıllı bir malzeme olarak sınıflandırabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Poliindol susuz FeCl_3 yükseltgen tuzu kullanılarak (monomer:tuz = 1:2,3) kimyasal polimerleşme yöntemi ile başarıyla sentezlendi.
2. Tek boyutta nano olan MMT kilini organofilik yapmak için katyonik yüzey aktif madde olan CTMAB kuaterner amonyum tuzu ile iyon değişim reaksiyonu yoluyla organokil hazırlandı.
3. %82 PIN içeriğine sahip PIN/O-MMT nanokompoziti susuz FeCl_3 yükseltgen tuzu (monomer:tuz = 1:2,3) kullanılarak yerinde polimerleşme yöntemi ile başarıyla sentezlendi.
4. PIN, MMT, O-MMT ve PIN/O-MMT nanokompozitin yapıları spektral, ısısal ve mikroskopik yöntemler ile karakterize edildi, manyetik, iletkenlik ve dielektrik gibi fiziksel özellikleri belirlendi.
5. O-MMT'nin FTIR spektrumunda MMT'de karakteristik olarak gözlenen bandlar dışında yüzey aktif maddeden kaynaklanan bandlar da gözlemlendi. -OH ve H-OH gerilme bandlarının şiddetindeki azalmalar O-MMT'nin hidrofobik özellik kazandığını ve modifikasyonun gerçekleştiğini ortaya çıkardı.
6. PIN'in FTIR analizi sonucunda polimerleşmesinin 2,3 mekanizması üzerinden yürüyebileceği sonucuna ulaşıldı.
7. PIN/O-MMT nanokompozitin FTIR spektrumunda hem PIN hem de MMT'nin karakteristik bandları gözlemlendi.
8. TGA analizine göre PIN, MMT, PIN/O-MMT nanokompoziti üç aşamalı kütle kaybı gösterirken O-MMT dört aşamalı kütle kaybı gösterdi. PIN/O-MMT nanokompozitin O-MMT'den termal olarak daha kararlı ve yeterli ısı kararlılığına sahip olduğu sonucuna varıldı.

9. MMT'nin X-RD analizine göre kilde MMT dışında illit gibi minerallerin bulunduğu açığa çıkarıldı. MMT'de 1,45 nm olarak saptanan tabakalar arası uzaklık O-MMT'de 2,56 nm olarak tespit edildi. Ayrıca gözlenen piklerin yayvan olması yüzey aktif maddenin tabakalar arasına farklı yönlenmelerle yerleştiğini gösterdi.

10. PIN/O-MMT nanokompozitinin X-RD analizi sonuçlarına göre O-MMT'de gözlenen pikin kaybolması ve $2\theta = 5-7^\circ$ arasında gözlenen çok yayvan band nanokompozitin ayrılmış/dağılmış yapıda olduğunu gösterdi.

11. MMT'nin element analizi, Ca ağırlıklı MMT olduğunu açığa çıkardı.

12. Yüzey morfolojilerinin incelendiği SEM analizinde PIN'in farklı boyutlarda, kümeleşmiş süngerimsi yapılardan, MMT'nin farklı büyüklüklerde çoklu tabakalı ve küresel taneciklerden, O-MMT'nin PIN ve MMT'ye göre daha homojen boyutta, tanecikli ve gözenekli yapılardan oluştuğu gözlemlendi. PIN ve MMT'nin birbiri içinde uyumlu ve homojen karışım oluşturdukları tespit edildi.

13. PIN ve PIN/O-MMT'in manyetik süseptibilite ölçümleri sonuçlarının pozitif olduğu görüldü. Bu durumda yapıda paramagnetizmanın bulunduğu ve iletkenlik mekanizmalarının polaronik yapıda olduğu belirlendi.

14. Dört nokta yöntemi ile PIN'in iletkenliği $6,3 \times 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$, PIN/O-MMT'in iletkenliği $3,7 \times 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$ olarak tespit edildi. Nanokompozitte ağırlıklı olarak PIN içeriğinden dolayı iletkenliğinde belirgin bir azalma meydana gelmemiştir.

15. Dielektrik sabiti ölçümleri MMT'nin en yüksek, PIN/O-MMT'in en düşük dielektrik sabiti değerine sahip olduğunu, bütün numunelerin düşük frekansta dielektrik sabitlerindeki azalmanın hızlı ve yüksek frekanslarda ise frekanstan bağımsız olduğunu gösterdi. Dielektrik ve iletkenlik değerlerinin ER çalışmaları için uygun aralığın biraz dışında oldukları belirlendi. Bu nedenle hazırlanan süspansiyonlara daha yüksek E uygulanamadığından daha yüksek verim alınamadı.

16. DLS ile taneciklerin polidispers dağılıma sahip olduğu ve nanokompozitte ortalama tanecik boyutunun en düşük değerde olduğu tespit edildi. Bu da PIN ve MMT'nin uyumlu bir karışım oluşturduğunu gösterdi.

17. Kolloidal kararlılığa derişimin ve malzemenin etkisini incelemek üzere hazırlanan süspansiyonlarda %25 (m/m)'lik PIN/O-MMT/SO süspansiyonunun %82 ÇKO ile en yüksek kararlılıkta olduğu, ÇKO değerleri karşılaştırıldığında nanokompozitin ÇKO değerinin MMT'ye kıyasla iki katına çıktığı tespit edilmiştir. Bu durum ER çalışmaları ve endüstriyel uygulamalar açısından uygundur.

18. Paralel levha elektrotlar arasında yapılan akış ölçümlerinde sabit E altında her bir numune için derişim arttıkça akış süresinin arttığı gözlemlendi. PIN/O-MMT nanokompozitin akış süresindeki yüzde artışın MMT ile kıyaslandığında oldukça yüksek çıkması çalışmanın hedeflerinden birisinin daha gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum ülkemizde yaygın olarak bulunan MMT'nin potansiyel endüstriyel uygulama alanları açısından oldukça büyük önem arz etmektedir. Bunun yanında MMT ve O-MMT uygulanan E'yi PIN ve PIN/O-MMT'den yaklaşık iki kat daha geç algılamaktadır. Bu durum da PIN ile MMT'nin uyumlu bir kompozit oluşturduğunu desteklemektedir.

19. Çalışılan bütün numunelerde derişim artışı ile viskozite ve kayma gerilimi değerinde lineer artışlar gözlemlendi. Ayrıca PIN/O-MMT/SO sistemi hariç bütün süspansiyonlarda uygulanan E ile viskozite ve kayma geriliminde lineer bir artış gözlemlendi. PIN/O-MMT/SO sisteminin artan E ile önce artış sonra bir azalma davranışı sergilemesi, tanecikler arasında yüksek derişimlerde oluşan elektriksel çift tabakadan kaynaklanmış olabileceği sonucuna varıldı.

20. Çalışılan dört süspansiyon sistemi için de $\dot{\gamma}$ ile η değişimlerine bakıldığında $\dot{\gamma}$ artışı ile süspansiyonların η değerlerinin üstel olarak azaldığı gözlemlendi ve kayma incelenmesi türünden Newtonian olmayan viskoelastik davranışlar, $\dot{\gamma}$ ile τ değerlerinde Newtonian olmayan akışa uygun artışlar tespit edildi.

21. PIN ve PIN/O-MMT'de sıcaklık artışı ile güç kayıpları gözlenirken MMT'de sıcaklık artışı ile kayma geriliminde biraz artma, O-MMT'de ise önce artma sonra azalama gözlemlendi.

22. Çalışılan dört malzemede artan frekans ile G' değerlerinde azda olsa artışlar tespit edilmiş, yüksek frekans değerlerinde gözlenen G' kayıplarına rastlanmamıştır. Bu durum malzemelerin viskoelastik karakteristiklerinin tipik bir göstergesi olup, yüksek frekans değerlerinde malzemelerin titreşim sönümlenme kapasitelerinin olduğunu gösterdi.

23. Sürünme-geri kazanım deneylerinde uygulanan gerilim kaldırıldıktan sonra MMT/SO hariç diğer üç malzemede lineer olmayan viskoelastik geri kazanımlar belirlendi. Ancak E altında yapılan sürünme deneylerinde eğrilerin altında kalan ve tersinmez deformasyonlara karşılık gelen alanların daha büyük olduğu tespit edildi. MMT/SO sisteminin ise uygulanan gerilim altında saf viskoz bir malzeme gibi davrandığı, gerilim kaldırıldığında viskoz deformasyonda bir geri kazanım olmadığı gözlemlendi.

24. Sonuç olarak sentezlenen PIN/O-MMT nanokompozitin ER aktif özellik gösterdiği ancak yapısındaki PIN'in iletkenliğinin fazla olmasından dolayı endüstriyel uygulamalar için eşik değerde olan 10 kPa kayma gerilimi değerine ulaşamadığı, ancak nanokompozitin çökelme kararlılığının yüksek çıkmasının ve viskoelastik deformasyon göstermesinin birer avantaj olduğu sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

1. Nie, G., Han, X., Hou, J., Zhang, S., “Low-potential electrochemical polymerization of 5-fluoroindole and characterization of its polymers”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 604: 125-132 (2007).
2. Hwu, J. M., Jiang, G. J, Gao, Z. M., Xie, W., Png, W. P., “The Characterization of Organic Modified Clay and Clay-Filled PMMA Nanocomposite”, *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 1702-1710 (2002).
3. Meneghetti, P., Qutubuddin, S., “Synthesis of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposite”, *Chem. Eng. Comm.*, 188: 81-89 (2001).
4. Hao, T., “Electrorheological Suspensions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 97: 1-35 (2002).
5. Peighambaroust, S. J., Pourabbas, B., “Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites via One-pot Emulsion Polymerization”, *Macromol. Symp.*, 247: 99-109 (2007).
6. Oyhenart, L., Vigneras, V., Demontoux, F., Parneix, J. P., “A three-dimensional planar photonic crystal using conducting polymers”, *Microwave and Optical Technology Letters*, 44 (5): 460-463 (2005).
7. Seanor, D. A., “Electrical properties of polymers”, *Academic Press Inc.*, New York, 3 (1982).
8. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chem1c-farg.jpg
9. Yeh, J-M., Chin, C-P., Chang, S., “Enhanced Corrosion Protection Coatings Prepared from Soluble Electronically Conductive Polypyrrole-Clay Nanocomposite Materials”, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 3264-3272 (2003).
10. Mazeikene, R., Malinauskas, A., “Doping of polyaniline by some redox active organic anions”, *Euro. Polym. J.*, 36: 1347-1353 (2000).
11. Xu, J., Nie, G., Zhang, S., Han, X., Hou, J., Pu, S., “Electrosyntheses of Freestanding Polyindole Films in Boron Trifluoride Diethyl Etherate”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43: 1444-1453 (2005).
12. Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., “Electrochemical synthesis of polyindole on nickel-coated mild steel and its corrosion performance”, *Surface & Coatings Technology*, 200: 2301-2309 (2005).

13. Düdükçü, M., Köleli, F., "Electrochemical synthesis of polyindole on 304-stainless steel in LiClO₄-acetonitrile solution and its corrosion performance", *Progress in Organic Coatings*, 55: 324-329 (2006).
14. Koiry, S. P., Saxena, V., Sutar, D., Bhattacharya, S., Aswal, D. K., Gupta, S. K., Yakhmi, J. V., "Interfacial Synthesis of Long Polyindole Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 595-599 (2007).
15. Billaud, D., Maarouf, E. B., Hannecart, E., "An Investigation of Electrochemically and Chemically Polymerized Indole", *Materials Research Bulletin*, 29 (12): 1239-1246 (1994).
16. Rajasudha, G., Rjeswari, D., Lavanya, B., Saraswathi, R., Annapoorni, S., Mehra, N. C., "Colloidal dispersions of polyindole", *Colloid Polym. Sci.*, 283: 575-582 (2005).
17. Talbi, H., Monard, G., Loos, M., Billaud, D., "Theoretical Investigation of The Monomer Reactivity in Polyindole Derivatives", *Synthetic Metals*, 101: 115-116 (1999).
18. Choi, K. M., Kim, C. Y., Kim, K. H., "Polymerization Mechanism and Physicochemical Properties of Electrochemically Prepared Polyindole Tetrafluoroborate", *Journal of Physical Chemistry*, 96 (9): 3782-3788 (1992).
19. Koiry, S. P., Saxena, V., Sutar, D., Bhattacharya, S., Aswal, D. K., Gupta, S. K., Yakhmi, J. V., "Interfacial Synthesis of Long Polyindole Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 595-599 (2007).
20. An, S., Abdiryim, T., Ding, Y., Nurulla, I., "A comparative study of the microemulsion and interfacial polymerization for polyindole", *Materials Letters*, 62: 935-938 (2008).
21. Rajasudha, G., Rjeswari, D., Lavanya, B., Saraswathi, R., Annapoorni, S. and Mehra, N. C., "Colloidal dispersions of polyindole", *Colloid Polym. Sci.*, 283: 575-582 (2005).
22. Kankare, J., "Electrical and Optical Polymer Systems-Fundamentals, Methods and Applications", *Marcel Dekker*, New York, 167-199 (1998).
23. ASM Handbook, Material Selection and Design, *CRC*, 20 (1997).
24. Ajagan, P. M., Schadler, Braun, P. V., "Nanocomposite Science and Technology", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 77 (2003).
25. Alexandre, M., Dubois, P., "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Materials Science and Engineering*, 28: 1-63 (2000).

26. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., "Mechanical properties of nylon-6-clay hybrid", *J. Mater. Res.*, 6: 1185-1189 (1993).
27. Zanetti, M., Lomakina, S., Camino, G., "Polymer layered silicate nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.*, 279: 1-9 (2000).
28. Li, Y., Zhao, B., Xie, S., Zhang, S., "Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites", *Polymer International.*, 52 (6): 892-898 (2003).
29. Cao, Y. M., Sun, J., Yu, D. H., "Preparation and Properties of Nano- Al_2O_3 Particles/Polyester/Epoxy Resin Ternary Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 70-77 (2002).
30. Luckham, P. F., Rossi, N., "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", *Adv. Colloidal Interface*, 82: 43-92 (1999).
31. Tabak, A., "Çeşitli organo- ve anorgano- killerin ara-yüzey özelliklerinin FTIR, XRD, BET, UV-Gör, HPLC ve termik analiz teknikleriyle incelenmesi", Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 13 (2003).
32. Grim, R. E., "The history of the development of clay mineralogy", *Clays and Clay Minerals*, 36: 97-101 (1988).
33. Ke, Y. C., Stroeve, P., "Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites", 1nd ed., *Elsevier*, Amsterdam, 11-12, 17, 286 (2005).
34. Ray, S. S., "Rheology of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites", *J. Ind. Eng. Chem.*, 12 (6): 811-842 (2006).
35. Yakupoğlu, T., Özdemir, D., "Tuzluluk ve Alkaliliğin Toprağın Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkileri", *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, 22 (1): 132-138 (2007).
36. Seymour, R. B., Deanin, R. D., "History of Polymeric Composites", *VNU Science Press BV*, Utrecht, 64 (1987).
37. Alemdar, A., "Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastiklik ve kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik tuzların etkisi", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 21 (2001).
38. Adams, J. M., Evans, S., "Determination of cation exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry", *Clay and Clays Minerals*, 27: 137-139 (1979).

39. Grimshaw, R. W., "The Chemistry and Physics of Clays", *Ernest Bern Ltd.*, London, 138-146, 232-257, 446-449, 968-979 (1971).
40. Luo J., Daniel I. M., "Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 63: 1607-1616 (2003).
41. Kornmann X., "Synthesis and Characterization of Thermoset-Clay Nanocomposites", Doktora Tezi, Division of Polymer Engineering, *Lulea University of Technology*, Lulea, 55-60 (2000).
42. Wang, M., Zhao, F., Guo, Z., Dong, S., "Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/organo-montmorillonite clays nanocomposite lithium polymer electrolytes", *Electrochimica Acta*, 49: 3595-3602 (2004).
43. <http://www.sorptive.org/content/page04.shtml>.
44. Pennino, U. D., Mazzega, E., Valari, S., Alietti, A., Brigatti, M. F., Poppi, L., "Interlayer water and swelling properties of nonionic montmorillonites", *Journal of Colloid Interface Science*, 84: 301-309 (1981).
45. Kjellander, R., Marcelja, S., Quirk, J. P., "Attractive doublelayer interactions between calcium clay particles", *Journal of Colloid Interface Science*, 126: 194-200 (1988).
46. Norrish, K., "The swelling of montmorillonite", *Disc. Faraday Soc.*, 18: 120-134 (1954).
47. Rollins, M. B., Pool, D. L., "Measurement of exchangeable cations in bentonites", *Clays and Clay Minerals*, 16: 165-172 (1968).
48. Doh J. G., Cho, I., "Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid", *Polymer Bulletin*, 41: 511-518 (1998).
49. LeBaron, P. C., Wang, Z., Pinnavaia, T. J., "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *Applied Clay Science*, 15: 11-29 (1999).
50. Jaynes, W. F., Boyd, S. A., "Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethyl ammonium-Exchanged Clays", *Soil Science Society of America*, 55: 43-48 (1991).
51. Gitipour, S., Bowers, M. T., Bodocsi, A., "The use of modified bentonite for removal of aromatic organic from contaminated soil", *J. Coll. Interface Sci.*, 196: 191-198 (1997).

52. Pan, J., Yang, G., Han, B., Yan, H., "Studies on Intercalations of Dodecyltrimethylammonium Bromide with Na- and Al- Montmorillonite", *J. Coll. Interface Sci.*, 194: 276-280 (1997).
53. Ray, S. S., Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Progress in Polymer Science*, 28: 1539-1641 (2003).
54. Yoshimoto, S., Ohashi, F., Kameyama, T., "Insertion of Polypyrrole Chains into Montmorillonite Galleries by a Solvent-Free Mechanochemical Route", *Macromolecular Rapid Communications*, 26: 461-466 (2005).
55. Nguyen, Q. T., Baird, D. G., "Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites and Their Properties", *Advances in Polymer Technology*, 25 (4): 270-285 (2006).
56. Morgan, A. B., Gilman, J. W., "Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites By Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study", *Journal of Applied Polymer Science*, 87: 1329-1338 (2003).
57. Hao, T., "Electrorheological Fluids", *Advanced Materials*, 13 (4): 1847-1857 (2001).
58. Lu, J., Zhao, X., "Electrorheological properties of a polyaniline-montmorillonite clay nanocomposite suspension", *Journal of Materials Chemistry*, 12: 2603-2605 (2002).
59. Winslow, W. M., "Induced fibrillation of suspensions", *Journal of Applied Physics*, 20 (12): 1137 (1949).
60. Ünal, H. İ., "Elektroreolojik akışkanlar", *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 9 (2): 69-84 (1994).
61. Uejima, H., "Dielectric mechanism and rheological properties of electrofluids", *Japanese Journal of Applied Physics*, 11: 319-326 (1972).
62. Whittle, M., "Modelling two-phase fluids", *Physic World*, 2: 39-42 (1989).
63. Hollmann, H.E., "Semiconductive Colloidal Suspensions with Non-Linear Properties", *Journal of Applied Physics*, 21 (5): 402 (1950).
64. Shih, Y-H., Conrad, H., "Influence of particle size on the dynamic strength of electrorheological fluids", *International Journal of Modern Physics B*, 8 (20): 2835-2853 (1994).

65. Plockharski, J., Drabik, H., Wycislik, H., Ciach, T., "Electrorheological Properties of Polyphenylene Suspensions", *Synthetic Metals*, 88: 139-145 (1997).
66. Stangroom, J. E., *GB Patent*, 2119392 (1983).
67. Winslow, W. M., *US Patent*, 2417850 (1947).
68. Block, H., Kelley, J. P., *US Patent*, 1501635 (1987).
69. Xu, Y., Liang, R-F., "Electrorheological properties of semiconducting polymer-based suspensions", *Journal of Rheology*, 35 (7):1355-1373 (1991).
70. Gao, Z. W., Zhao, X. P., "Guest-controlling effects on ER behaviors of β -cyclodextrin polymer", *Journal of Colloid and Interface Science*, 289: 56-62 (2005).
71. Yilmaz, H., Degirmenci, M., Unal, H. I., "Electrorheological properties of PMMA-*b*-PSt copolymer suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 293: 489-495 (2006).
72. Block, H., Kelly, J. P., "Electro-rheology" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21 (12): 1661-1677 (1988).
73. Atten, P., Boissy, C., Foulc, J-N., "The role of conduction in electrorheological fluids: from interaction between particles to structuration of suspensions", *Journal of Electrostatics*, 40-41: 3-12 (1997).
74. Di, K., Yang, X., Li, C., "Electrorheological behavior of copper phthalocyanine-doped mesoporous TiO₂ suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 294: 499-503 (2006).
75. Gehin, C., Persello, J., Charrat, D., Cabace, B., "Electrorheological properties and microstructure of silica suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 273: 658-667 (2004).
76. Sahin, D., Sari, B., Unal, H. I., "An Investigation of Some Parameters on Electrorheological Properties of Polypyrrole Suspensions", *Turk J. Chem.*, 26: 113-124 (2002).
77. Deinega, Y. F., Vinogradov, G. V., "Electric-Fields in The Rheology of Disperse Systems", *Rheologica Acta*, 23 (6): 636-651 (1984).
78. Hong, T., Xiaopeng, Z., Shu, L., "Design and performance research of an adaptive damper composed of electrorheological fluids and piezoelectric ceramics", *Smart Mater. Struct.*, 12: 347-354 (2003).

79. Choi, H. J., Kim, T. W., Cho, M. S., Kim, S. G., Jhon, M. S., "Electrorheological Characterization of Polyaniline Dispersions", *Eur. Polym. J.*, 33: 699-703 (1997).
80. Papadopoulos, C. A., "Brakes and clutches using ER fluids", *Mechatronics*, 8: 719-726 (1998).
81. Choi, S. B., Cueong, C. C., Kim, G. W., "Feedback control of tension in a moving tape using an ER brake actuator", *Mechatronics*, 7: 53-66 (1999).
82. Park, W. C., Choi, S. B., Suh, M. S., "Material characteristics of an ER fluid and its influence on damping forces of a damper Part I: material characteristics", *Materials and Design*, 20: 317-323 (1999).
83. Dlodlo, Z. B., Brookfield, D. J., "Compensator-based position control of an electrorheological actuator", *Mechatronics*, 9: 895-917 (1999).
84. Xu, Y. L., Qu, W. L., Ko, J. M., "Seismic responses control of frame structures using magnetorheological/electrorheological dampers", *Earthquake Eng. Struct. Dyn.*, 29 (5): 557-575 (2000).
85. Li, W. H., Du, H., Chen, G., Yeo, S. H., "Experimental investigation of creep and recovery behaviors of magnetorheological fluids", *Materials Science and Engineering A*, 333: 368-376 (2002).
86. Otsubo, Y., Edamura, K., "Creep behaviour of electrorheological fluids", *Journal of Rheology*, 38 (6): 1721-1733 (1994).
87. Chotpattananont, D., Sirivat, A., Jamieson, A. M., "Creep and Recovery behaviors of a polythiophene-based electrorheological fluid", *Polymer*, 47: 3568-3575 (2006).
88. Jia, W., Segal, E., Kornemadel, D., Lamhot, Y., Narkis, M., Siegmann, A., "Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization", *Synthetic Metals*, 128: 115-120 (2002).
89. Lu, J., Zhou, X., "A new approach of enhancing the shear stress of electrorheological fluids of montmorillonite nanocomposite by emulsion intercalation of poly-N-methaniline", *Journal of Colloidal Interface Science*, 273: 651-657 (2004).
90. Kim, J. W., Kim, S. G., Choi, H. J., "Synthesis and Electrorheological Characterization of Polyaniline and Na⁺-Montmorillonite Clay Nanocomposite", *International Journal of Modern Physics B*, 15 (6-7): 657-664 (2001).

91. Kim, J. W., Liu, F., Choi, H. J., Hong S. H., Joo, J., "Intercalated Polypyrrole/Na⁺-Montmorillonite Nanocomposite Via an Inverted Emulsion Pathway Method", *Polymer*, 44: 289-293 (2003).
92. Kim, J. W., Noh, M. H., Choi, H. J., Lee, D. C., Jhon, M. S., "Synthesis and Electrorheological Characteristics of SAN-Clay Composite Suspensions", *Polymer*, 41: 1229-1231 (2000).
93. Syed, A. A., Dinesan, M. K., "Review: Polyaniline- a novel Polymeric Material", *Talanta*, 38 (8): 815-837 (1991).
94. Tunç, S., Duman, O., "The effect of different molecular weight of poly(ethylene glycol) on the electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite suspensions", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317 (1-3): 93-99 (2008).
95. Önal, M., "Reşadiye/Tokat Bentonitinden Elde Edilen Sodyum Montmorillonit ile Hazırlanan Organokillerin Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 55 (1997).
96. Bala, P., Samantaray, B. K., Srivastava, S. K., "Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alklammonium intercalation compounds", *Materials Research Bulletin*, 35: 1717-1724 (2000).
97. Talbi, H., Billaud, D., "Electrochemical properties of polyindole and poly (5-cyanoindole) in LiC104-acetonitrile and in HCl and HC104 solutions", *Synthetic Metals*, 93: 105-110 (1998).
98. Ryu, K. S., Park, N. G., Kim, K. M., Lee, Y. G., Park, Y. J., Lee, S. J., Jeong, C. K., Joo, J., Chang, S. H., "The physicochemical properties of polyindole/thiol composites", *Synthetic Metals*, 135-136: 397-398 (2003).
99. Yurtsever, M., Yurtsever, E., "A DFT study of polymerization mechanisms of indole", *Polymer*, 43: 6019-6025 (2002).
100. Talbi, H., Monard, G., Loos, M., Billaud, D., "Theoretical study of indole polymerization", *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 434: 129-134 (1998).
101. Velde, B., "Introduction to Clay Minerals", *Chapman&Hall*, London, 98-100 (1992).
102. Chen, K. H., Yang, S. M., "Synthesis of Epoxy-Montmorillonite Nanocomposite", *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 414-421 (2002).

103. Eraldemir, O., Sari, B., Gok, A., Unal, H. I., "Synthesis and Characterization of Polyindole/Poly(vinylacetate) Conducting Composites", *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45: 205-211 (2008).
104. Abthagir, P. S., Saraswathi, R., "Charge transport and thermal properties of polyindole, polycarbazole and their derivatives", *Thermochimica Acta*, 424: 25-35 (2004).
105. Samakande, A., Hartmann, P. C., Cloete, V., Sanderson, R. D., "Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene-clay nanocomposites", *Polymer*, 48: 1490-1499 (2007).
106. Wang, S., Hu, Y., Song, L., Wang, Z., Chen, Z., Fan, W., "Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, 77: 423-426 (2002).
107. Omastova, M., Mravcakova, M., Chodak, I., Pionteck, J., Haussler, L., "Conductive Polypropylene/Clay/Polypyrrole Nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, 46 (8):1069-1078 (2006).
108. Chen, G., Ma, Y., Qi, Z., "Preparation of Polystyrene/Toluene-2,4-diisocyanate-Modified MontmorilloniteHybrid", *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 2201-2205 (2000).
109. Lee, J. Y., Lee, H. K., "Characterization on organobentonite used for polymer nanocomposite", *Materials Chemistry and Physics*, 85: 410-415 (2004).
110. Mravcakova, M., Omastova, M., Olejnikova, K., Pukanszky, B., Chehimi, M. M., "The preparation and properties of sodium and organomodified-montmorillonite/polypyrrole composites: A comparative study", *Synthetic Metals*, 157: 347-357 (2007).
111. Gok, A., Sari, B., Talu, M., "Polymers, Composites, and Characterization of Conducting Polyfuran and Poly(2-bromoaniline)", *Journal of Applied Polymer Science*, 98: 2048-2057 (2005).
112. Maarouf, E. B., Billaud, D., Hannecart, E., "Textural study of chemically synthesized polyindole: influence of the polymerization conditions", *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 92 (4): 803-806 (1995).
113. Talbi, H., Ghanbaja, J., Billaud, D., "Vibrational properties and structural studies of doped and dedoped polyindole by FTIR, Raman and EEL spectroscopies", *Polymer*, 38 (9): 2099-2106 (1997).

114. Arslan, Y., Unal, H. I., Yilmaz, H., Sari, B., "Electrorheological Properties of Kaolinite, Polyindole, and Polyindole/Kaolinite Composite Suspensions", *Journal of Applied Polymer Science*, 104: 3484-3493 (2007).
115. Jial, W., Segal, E., Kornemandel, D., Lamhot, Y., Narkis, M., Siegmann, A., "Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization", *Synthetic Metals*, 128: 115-120 (2002).
116. Ashraf, S.M., Ahmad, S., Riaz, U., "Synthesis and Characterization of Novel Poly(1-Naphthylamine)-Montmorillonite Nanocomposites Intercalated by Emulsion Polymerization", *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 45: 1109-1123 (2006).
117. Yeh, J-M., Chin, C-P., "Structure and Properties of Poly(o-methoxyaniline)-Clay Nanocomposite Materials", *Journal of Applied Polymer Science*, 88: 1072-1080 (2003).
118. Yeh, J-M., Chen, C-L., Chen, Y-C., Ma, C-Y., Lee, K-R., Wei, Y., Li, S., "Enhancement of Corrosion Protection Effect of Poly(o-ethoxyaniline) Via the Formation of Poly(o-ethoxyaniline)-Clay Nanocomposite Materials", *Polymer*, 43: 2729-2736 (2002).
119. Road, A., "Magnetic Susceptibility Balance; Instruction Manual", Christian Scientific Equipment Ltd.: *East Gateshead Industrial Estate*, U.K., 6232: 8 (1993).
120. Choi, K. M., Kim, C. Y., Kim, K. H., "Polymerization Mechanism and Physicochemical Properties of Electrochemically Prepared Polyindole Tetrafluoroborate", *Journal of Physical Chemistry*, 96 (9): 3782-3788 (1992).
121. İyibakanlar, G., Oktay, A., "Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi", *Havacılık ve Uzay Teknolojisi Dergisi*, 3 (1): 11-19 (2007).
122. Lengalova, A., Pavlinec, V., Saha, P., Stejskal, P., Kitano, T., Quadrat, O., "The effect of dielectric properties on the electrorheology of suspensions of silica particles coated with polyaniline", *Physica A*, 321: 411-424 (2003).
123. Wang, H-W., Chang, K-C., Yeh, J-M., Liou, S-J., "Synthesis and Dielectric Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposite Materials", *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 1368-1373 (2004).
124. Zhang, Y-H., Dang, Z-M., Fu, S-Y., Xin, J. H., Deng, J-G., Wu, J., Yang, S., Li, L-F., Yan, Q., "Dielectric and dynamic mechanical properties of polyimide-clay nanocomposite films", *Chemical Physics Letters*, 401: 553-557 (2005).

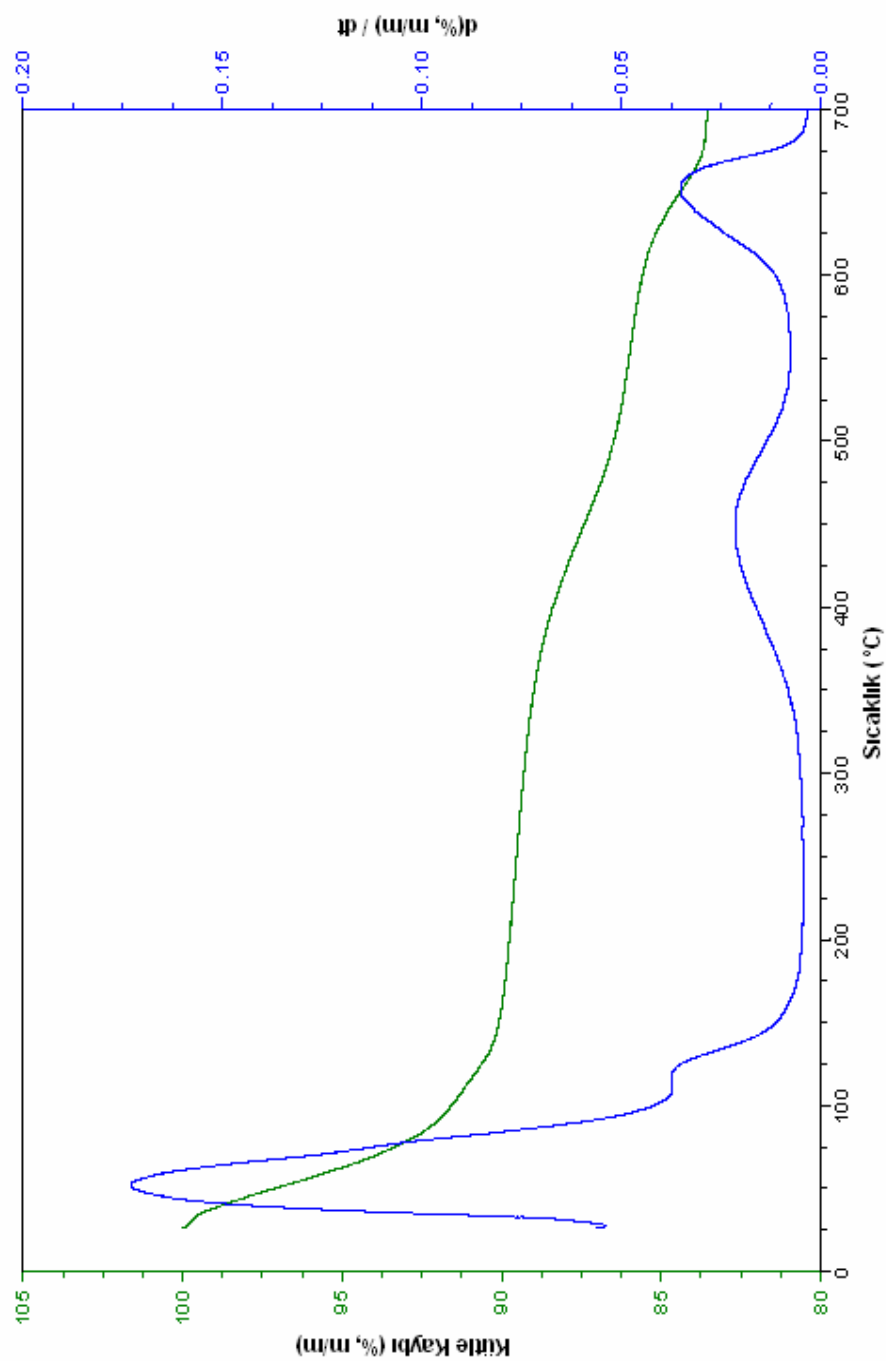
125. Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H., Kurauchi, T., "Electro-rheological properties of suspension of carbonaceous particles", *Journal of Material Science Letters*, 14: 623-625 (1995).
126. German, R. M., "Powder Metallurgy Science", *Material Powder Industries Federation*, Princeton, 28 (1994).
127. Uemure, T., Minagawa, K., Koyama, K., "Negative ER Effect in Polymeric Liquids" *Polymer Preprints Jpn*, 43 (4): 1286 (1994).
128. Xiang, L., Zhao, X., "Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity", *Journal of Colloid and Interface Science*, 296: 131-140 (2006).
129. Yin, J. B., Zhao, X. P., "Electrorheological Fluids Based on Glycerol-Activated Titania Gel Particles And Silicone Oil With High Yield Strength", *Journal of Colloid and Interface Science*, 257: 228-236 (2003).
130. Klingenberg, D. J., Zukoski, C. F., "Studies on the steady-shear behavior of electrorheological suspensions", *Langmuir*, 6: 15-24 (1990).
131. Yılmaz, H., Değirmenci, M., Yılmaz, Ü., Unal, H. I., "End-chain and Mid-chain Functional Macrophotoinitiators of Poly(ϵ -caprolactone) and Their Molar Mass Effects on Strong Electrorheological Response", *Polymer Journal*, 39 (1): 24-33 (2007).
132. Ying, Z. G., Zhu, W. Q., "A Stochastic Optimal Semi-active Control Strategy for ER/MR Dampers", *Journal of Sound Vibration*, 259 (1): 45-62 (2003).
133. Yavuz, M., Unal, H. I., Yildirim, Y., "Electrorheological Properties of Suspensions Prepared From Polystyrene-block-Polyisoprene Copolymer", *Turk Journal of Chemistry*, 25: 1-14 (2001).
134. Yılmaz, H., Unal, H. I., Yavuz, M., "An Investigation of Electrorheological Properties of Calcium Carbonate Suspensions in Silicone Oil", *Colloid Journal*, 67 (2): 268-273 (2005).
135. Yavuz, M., Unal, H. I., "Synthesis, Characterization, and Partial Hydrolysis of Polyisoprene-*co*-Poly(tert-butyl methacrylate) and Electrorheological Properties of Its Suspensions", *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 1822-1833 (2004).
136. Yanju, L., Hejun, D., Dianfu, W., "ER Fluid Based on Inorganic Polymer Blend Particles And Its Adaptive Viscoelastic Properties", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 189: 203-210 (2001).

137. Ünal, H. İ., Yavuz, M., Yılmaz, H., “Sepiyolit Süspansiyonların Elektroeolojik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14 (3): 999-1007 (2001).
138. Yavuz, M., Unal, H. I., “Electrorheological Properties of Suspensions Prepared from Poly(Li-*tert*-butyl methacrylate) Ionomer”, *Turk Journal of Chemistry*, 28: 587-601 (2004).
139. Choi, U. S., Ahn, B. G., “Electrorheology of Cellulose Phosphate Ester Suspension As A New Anhydrous ER Fluid”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 168: 71-76 (2000).
140. Choi, U-S., Ko, Y-G., Kim, J-Y., “Electrorheological Performance of Chitosan Phosphate Suspension”, *Polymer Journal*, 32, 501-504 (2000).
141. Winslow, W. M., “Field response force transmitting compositions”, U.S., Patent No: 3047507 (1962).
142. Winslow, W. M., “Field Controlled Hydraulic Device”, U.S. Patent No: 2661596 (1953).
143. Shuizhu, W., Jiarui, S., “Electrorheological Properties of Chitin Suspensions”, *Journal of Applied Polymer Science*, 60 (12): 2159-2164 (1996).
144. Yılmaz, H., Unal, H. I., Sari, B., “Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties of Poly(*o*-toluidine)/Zn Conducting Composities”, *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 1058-1065 (2007).
145. Gow, C. J., Zukoski, C. F., “The electrorheological properties of polyaniline suspensions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 136 (1): 175-188 (1990).
146. Parthasarathy, M., Klingenberg, D. J., “Electrorheology: Mechanisms and models”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 17 (2): 57-103 (1996).
147. Conrad, H., Chen, Y., “Progress in electrorheology”, *Plenum Press*, New York, 55 (1970).
148. Davis, L. C., “Finite-element analysis of particle-particle forces in electrorheological fluids”, *Applied Physics Letters*, 60: 319-321 (1992).
149. Oz, K., Yavuz, M., Yılmaz, H., Unal, H. I., Sari, B., “Electrorheological properties and creep behavior of polyindole/poly(vinyl acetate) composite suspensions”, *J. Mater. Sci.*, 43: 1451-1459 (2008).

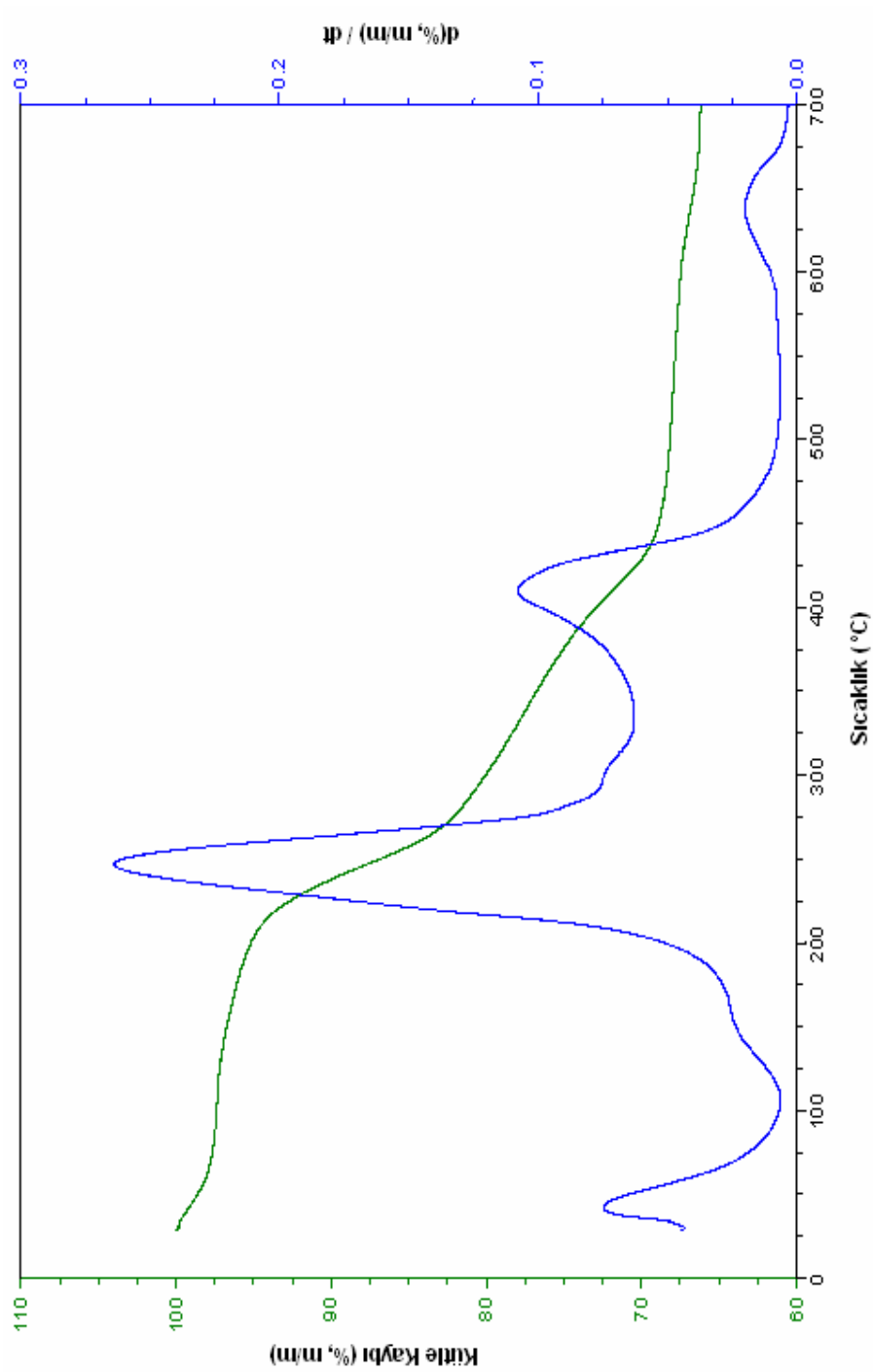
150. Eyrik, M., Yavuz, M., Unal, H. I., Sari, B., "Investigation of Electrorheological Properties and Creep Behaviour of Poly(oxymethylene)/Polythiophene Composites", *Polymer Composites*, baskıda (2008).
151. Klass, D. L., Martinek, T. W., "Electroviscous Fluids. I. Rheological Properties", *Journal of Applied Physics*, 38: 67 (1967).
152. Klass, D. L., Martinek, T. W., "Electroviscous Fluids. II. Electrical Properties", *Journal of Applied Physics*, 38: 75 (1967).
153. Treasurer, U. Y., Filisko, F. E., Radzilowski, L. H., "Polyelectrolytes as inclusions in electrorheologically active materials: Effect of chemical characteristics on ER activity", *Journal of Rheology*, 35 (6): 1051-1068 (1991).
154. Conrad, H., Sprecher, A. F., Choi, Y., Chen, Y., "The temperature dependence of the electrical properties and strength of electrorheological fluids", *Journal of Rheology*, 35 (7): 1393-1410 (1991).
155. Hiamtup, P., Sirivat, A., Jamieson, A. M., "Electrorheological properties of polyaniline suspensions: Field-induced liquid to solid transition and residual gel structure", *Journal of Colloid Interface Science*, 295: 270-278 (2006).
156. Yavuz, M., Gok, A., Sen, S., Unal, H. I. "Electrorheological Properties of Polyaniline/Red Mud Composite", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 13: 9-24 (2008).
157. Eristi, C., Yavuz, M., Yilmaz, H., Unal, H. I., Sari, B., "Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties of Polyindene/Kaolinite Composites", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44: 759-767 (2007).
158. Genovese, A., Shanks, R. A., "Time-Temperature Creep Behaviour of Poly(propylene) and Polar Ethylene Copolymer Blends", *Macromolecular Materials and Engineering*, 292: 184-196 (2007).
159. Cho, M. S., Lee, C. H., Kim, J. W., Suh, K. D., "Linear viscoelasticity semiconducting polyaniline based electrorheological suspensions", *Journal of Material Science*, 39 (4): 1377-1382 (2004).

EKLER

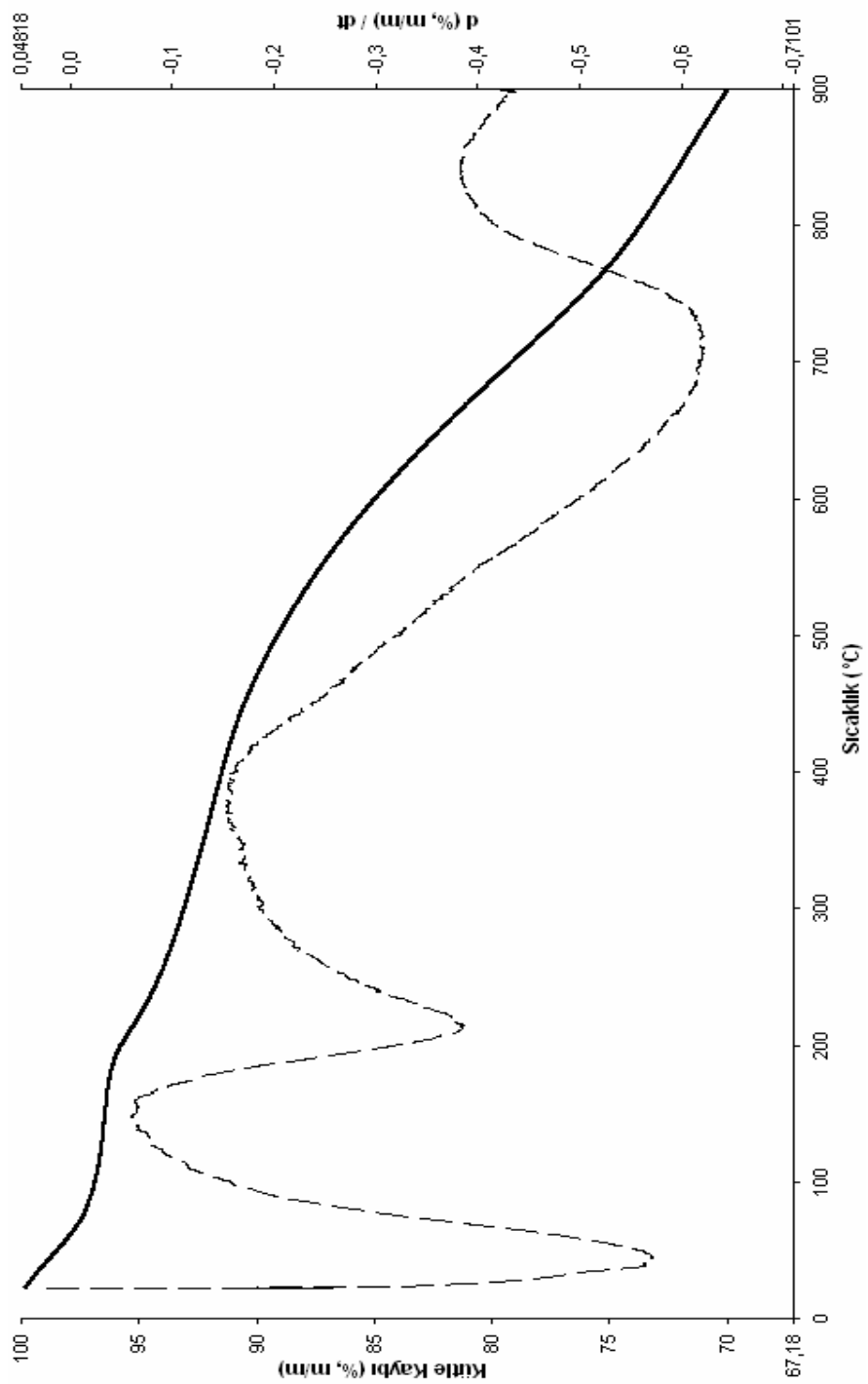
EK-1 MMT'nin TGA eğrisi



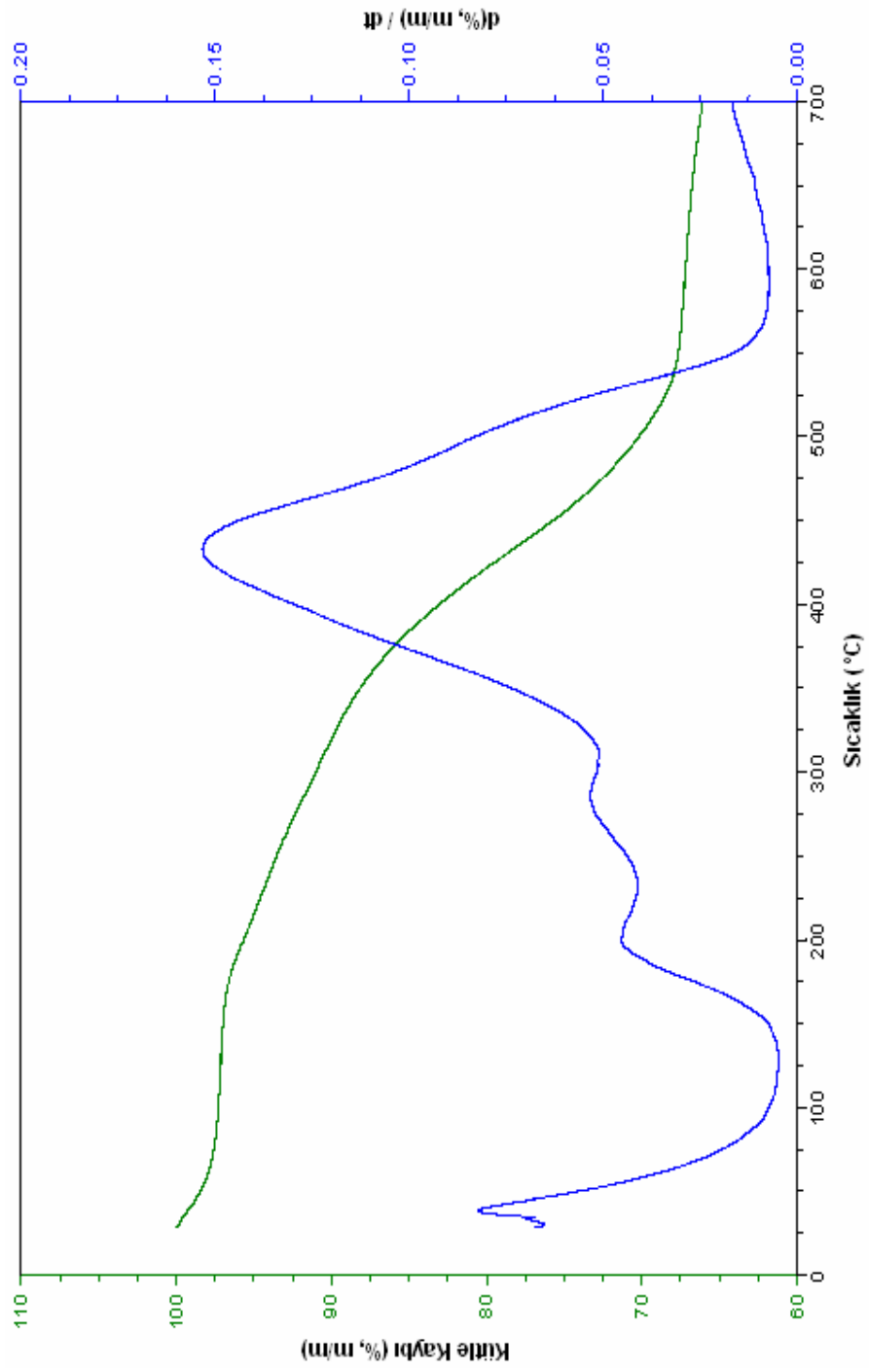
EK-2 O-MMT'nin TGA eğrisi



EK-3 PIN'in TGA eğrisi

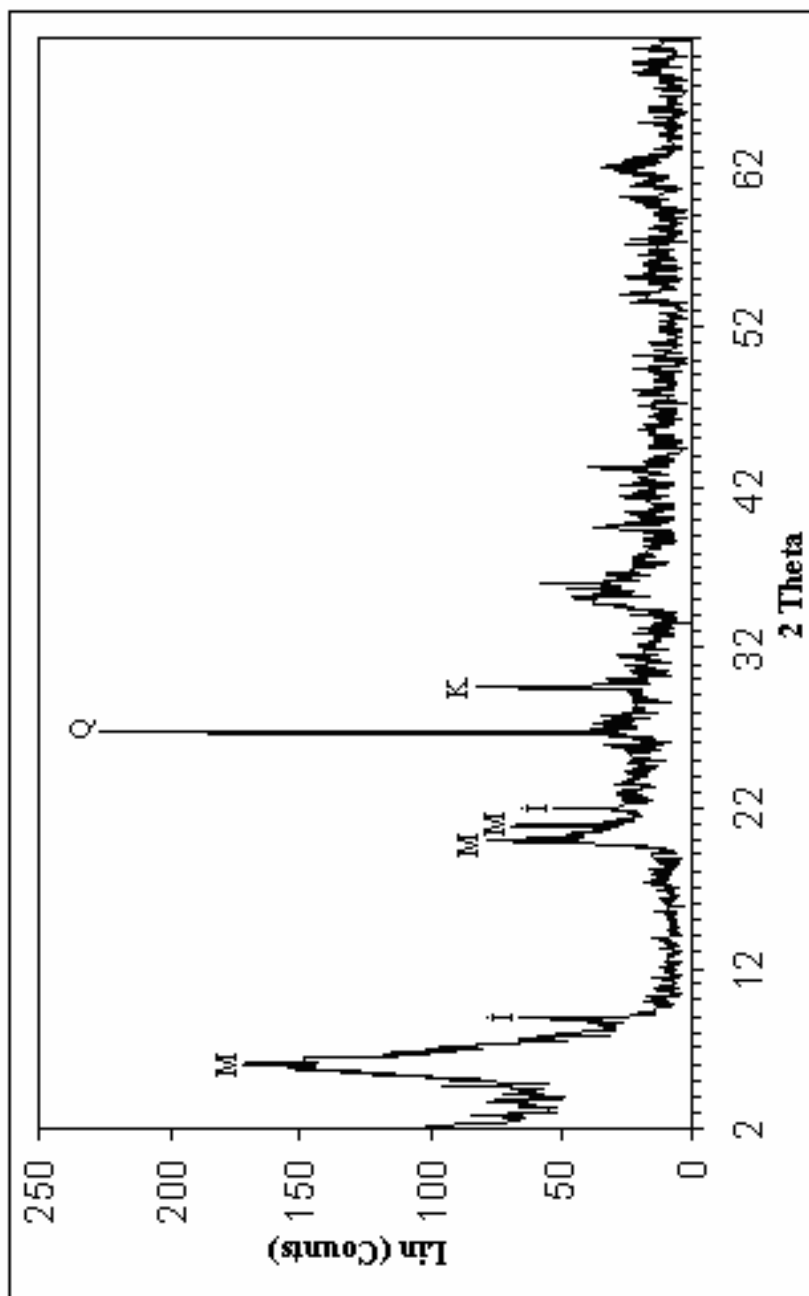


EK-4 PIN/O-MMT'in TGA eğrisi



EK-5 MMT'nin X-RD deseni ($2\theta = 2-70^\circ$)

(M: montmorillonit, İ: illit, Q: kuartz, K: kalsit)



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : EROL, Özlem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 02.11.1983, Mersin
Medeni hali : Bekar
e-mail : ozy.erol@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Öğretmenliği	2006
Lise	Mersin 19 Mayıs Lisesi (YDA)	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2007	Gazi Üniversitesi	Öğrenci asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce