

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İYONİK POLİMER METAL KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Ömer ŞAHİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

DANIŞMAN

Prof. Dr. Satılmış BASAN

TEMMUZ 2019

ÇORUM

**İYONİK POLİMER METAL KOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Ömer ŞAHİN

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

**TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Satılmış BASAN**

Çorum 2019

Ömer ŞAHİN tarafından hazırlanan “İyonik Polimer Metal Kompozitlerinin Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi“ adlı tez çalışması 11.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL (Başkan)



Prof. Dr. Satılmış BASAN (Danışman)



Dr. Öğr. Üy. Berker FIÇICILAR



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 24/07/2019 tarih ve 2019/163. sayılı kararı ile Ömer Şahin Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Doç. Dr. Gengiz BAYKASOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

İmza
Ömer ŞAHİN

İYONİK POLİMER METAL KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ömer ŞAHİN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2019

ÖZET

Kompozit malzemeler, sağladıkları avantajlar ve uygulama alanlarındaki çeşitlilik nedeniyle bir çok sektörde önemli bir yer işgal etmektedir. Kompozit yapıların neredeyse sonsuz bir konfigürasyonda oluşturulma olanağı, bu konuda yeni araştırmalara ve gelişmelere yol açmıştır. Özellikle iyonik polimer – metal kompozitler (İPMK) mekanik bükülme veya bir elektriksel alan altında hareket etme özellikleri nedeniyle birçok araştırmaya konu olmuştur.

İPMK'ler yüksek mekaniksel dayanım ve iyon iletkenliği nedeniyle genel olarak Nafion® bazlı membranlardan elde edilmişlerdir. Bu çalışmanın amacı maleik anhidrit-stiren kopolimerine dayanan yeni bir kopolimerden hareket ederek elektriksel alan uygulanınca eğilen ve mekanik deformasyon ile elektrik akımı oluşan bir malzeme geliştirmektir. Bu tez çalışmasında Nafion®'a alternatif olabilecek bir malzeme olarak maleikanhidrit-stiren kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerin platinize edilebilmesi için anhidrit halkalarına sülfon (SO₃) grupları ilave edilmiştir. Sülfolanmış olan maleikanhidrit-stiren kopolimeri kimyasal kaplama yöntemiyle platinize edilerek iyonik polimer-metal kompozit sentezlenmiştir.

Sentezlenen İPMK'in karakterizasyonu FT-IR, XRF, TGA, DSC ve elementel analiz cihazları yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca iletkenlik ölçümleri yapılmış ve elektriksel alan altındaki mekanik davranışları incelenmiştir. Maleikanhidrit-stiren bazlı iyonik polimer kompozit iletkenlik göstermiş fakat elektriksel alanda herhangi bir hareket gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: İPMK, İyonik polimer-metal kompozit, Maleikanhidrit-stiren, Akıllı malzemeler



**PREPARATION OF IONIC POLYMER METAL
COMPOSITES AND DETERMINATION OF THE PROPERTIES**

Omer SAHIN

HİTİT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

Composite materials occupy an important place in many sectors due to their advantages and diversity in their application areas. The possibility of creating composite structures in an almost infinite configuration has led to new research and developments in this area. In particular, ionic polymer-metal composites (IPMC) have been the subject of many investigations due to their mechanical bending or their ability to move under an electrical field.

IPMCs are generally obtained from Nafion® based membranes due to their high mechanical strength and ion conductivity. The aim of this study is to develop a material which bends when the electric field is applied by acting from a new copolymer based on the maleic anhydride-styrene copolymer and which generates mechanical deformation and electric current. In this thesis, maleic anhydride-styrene copolymer was synthesized as an alternative material to Nafion®. Sulfone (SO₃) groups were added to the anhydride rings to platinize the synthesized copolymer. The sulfonated maleic anhydride-styrene copolymer was platinized by chemical coating method and the ionic polymer-metal composite was synthesized.

The characterization of the synthesized IPMC was carried out with the help of FT-IR, XRF, TGA, DSC and elemental analysis devices. In addition, conductivity

measurements and mechanical behavior under electrical field were investigated. maleic anhydride-styrene based on Ionic polymer composite has conductivity, however no movement was observed in the electrical field.

Keywords : IPMC, Ionic polymer-metal composite, Maleic anhydride-styrene, Smart materials



TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve birikiminden ziyadesi ile faydalandığım, yaptığım çalışmalarımı yönlendiren tez danışmanım Sn. Prof. Dr. Satılmış BASAN hocama, yol gösterici yorumları için Sn. Dr. Öğretim Üyesi Erdal KARADURMUŞ hocama ve Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim. Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne MUH19004.15.011 adlı projeye verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince manevi desteğini esirgemeyen Ako Akü Fabrikası Genel Müd. Sn. Dr. Hulki BÜYÜKKALENDER'e teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarım boyunca değerli yorumlarıyla destek olan çalışma arkadaşlarım Sn. Kim. Müh. Yusuf KÜÇÜK, Sn. Yakup ŞİRİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme sevgi ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışmasına, MUH19004.15.011 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
RESİMLER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1 Elektro Aktif Polimerler (EAP).....	2
1.1.1 Elektronik EAP'ler.....	6
1.1.1.1 Ferroelektrik polimerler	6
1.1.1.2 Dielektrik elastomerler	6
1.1.1.3 Elektrostriktif aşı elastomer	7
1.1.1.4 Elektrostriktif kağıt (film) polimerler.....	8
1.1.1.5 Elektroviskoelastik elastomerler	8
1.1.1.6 Sıvı kristal elastomerler.....	9
1.1.2 İyonik EAP'ler	9
1.1.2.1 İyonik polimer jeller	9
1.1.2.2 İletken polimerler	10
1.1.2.3 Karbon nanotüpler.....	11

Sayfa

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	12
2.1 İyonik Polimer Metal Kompozitlerin Kısa Tarihçesi.....	12
2.2 İyonik Polimer Metal Kompozitler	13
2.3 İyonik Polimer Metal Kompozitlerin Kullanım Alanları.....	17
2.3.1 Mekanik kıskaçlar	17
2.3.2 Doğrusal aktüatörler.....	18
2.3.3 Diyafram pompalar	19
2.3.4 Dozajlama vanaları	19
2.3.5 Yapay düz kas aktüatörleri.....	20
2.4 İyonik Polimer Metal Kompozitlerin Üretim Yöntemleri.....	20
2.5 İyonik Polimer Metal Kompozitlerin Üretiminde Kullanılan Malzemeler	23
2.5.1 Aciplex®	24
2.5.2 Flemion®	24
2.5.3 Nafion®	24
2.6 Stiren	27
2.7 Maleikanhidrit	28
2.7.1 Maleikanhidrit sentezi.....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1 Materyal	32
3.2 Yöntem	34
3.2.1 Maleikanhidrit-Stiren (MA-ST) kopolimer sentezi	34
3.2.2 Amidik Asit-Stiren (AA-ST) kopolimer sentezi.....	35
3.2.3 Maleimid-Stiren (Mİ-ST) kopolimer sentezi	36

Sayfa

3.2.4 MA-ST kopolimerinin sülfolanması	36
3.2.5 İyonik polimer metal kompozit eldesi	37
3.2.5.1 Membranın yüzey kaplaması.....	37
3.2.5.2 Kopolimerin yüzey kaplaması.....	38
3.3 Karakterizasyon.....	39
3.3.1 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) çalışmaları	39
3.3.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) çalışmaları	39
3.3.3 Termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları	40
3.3.4 Elementel analiz çalışmaları	40
3.3.5 X-Ray floresans (XRF) çalışmaları.....	40
3.3.6 Elektromekaniksel test çalışmaları.....	40
3.3.7 İletkenlik ölçüm çalışmaları.....	40
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	41
4.1 Pt-MA-ST/PEG Eldesi	41
4.2 Pt-AA-ST Eldesi	42
4.3 Karakterizasyon.....	43
4.3.1 FT-IR analizi	43
4.3.2 DSC analizi	45
4.3.3 TGA analizi.....	47
4.3.4 Elementel analiz	53
4.3.5 XRF analizi	54
4.3.6 Elektromekaniksel ölçümler	55
4.3.7 İletkenlik ölçümleri	56

Sayfa

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	67



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Elektronik ve İyonik Elektro Aktif Polimerler çeşitleri.....	4
Çizelge 1.2. EAP malzemelerin karşılaştırılması.....	5
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimysallar	32
Çizelge 3.2. Deneyleerde kullanılan cihazlar	33
Çizelge 4.1. MA-ST, S-MA-ST ve Pt-MA-ST/PEG iyonik kompozit ısısal analiz ve kinetik parametre değerleri	53
Çizelge 4.2. S- MA-ST kopolimeri elementel analizi.....	53
Çizelge 4.3. S-MA-ST kopolimerinin teorik bileşenleri.....	53
Çizelge 4.4. Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompozit XRF cihazı analiz sonucu	54
Çizelge 4.5. Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompozit XRF cihazı elementel analizi	55
Çizelge 4.6. Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompozit direnç değerleri.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Dielektrik elastomer (a), Elektriksel alan altında dielektrik elastomer (b)	7
Şekil 1.2. Aşırı elastomer yapısı	7
Şekil 1.3. Elektrostriktif kağıt polimer gösterimi	8
Şekil 1.4. PAN vincin elektrokimyasal tahrik sistemi ile çalışması	10
Şekil 1.5. İletken polimerlerin gösterimi.....	11
Şekil 2.1. İyonik polimer metal kompozit gösterimi	15
Şekil 2.2. Bir İPMK'in bükülme davranışının bir gösterimi	16
Şekil 2.3. Mekanik kıskaç temsili görüntü (a), Dört parmaklı kıskaç (b)	18
Şekil 2.4. İki boyutlu bir İPMK aktüatörü ve çalışma prensibi	18
Şekil 2.5. İPMK'den yapılmış çift diyaframlı bir pompa	19
Şekil 2.6. İnsan elini taklit eden yapay bir düz kas aktüatörü.....	20
Şekil 2.7. Yaygın bilinen perflorlu iyon değişim membranın kimyasal yapısı.....	21
Şekil 2.8. Stiren/divinilbenzen bazlı iyon değişim membran yapısı.....	21
Şekil 2.9. Perfloranmış iyon değiştirici membran yüzeyine tutunmuş olan metalik Pt partiküllerinin gösterimi ve SEM mikroskobu görüntüsü	22
Şekil 2.10. Yüzey kaplama işlemi sırasında Pt kaplanmış membran ve SEM mikroskobu görüntüsü.....	23
Şekil 2.11. (a) Aciplex [®] , (b) Flemion [®] , (c) Nafion [®]	23
Şekil 2.12. Nafion [®] 'un kimyasal yapısı	25
Şekil 2.13. Nafion [®] küme-ağ modeli gösterimi	26
Şekil 2.14. Stiren kimyasal yapısı	27
Şekil 2.15. Maleikanhidrit kimyasal yapısı.....	29

Şekil 2.16. Benzoil peroksitin ısısız bozunması.....	30
Şekil 2.17. Maleikanhirit-stiren kompleksi gösterimi.....	30
Şekil 2.18. Maleik anhidrit-stiren kopolimeri tepkimesi	31
Şekil 3.1. Kopolimer sentezinde kullanılan deney düzeneği	34
Şekil 4.1. Sentezlenmiş MA-ST kopolimerinin beklenen yapısı	41
Şekil 4.2. S- MA-ST kopolimerinin beklenen yapısı.....	41
Şekil 4.3. Platin kompleksi ile kaplama yapılan membranın beklenen yapısı.....	42
Şekil 4.4. Sentezlenen AA-ST kopolimerinin beklenen yapısı.....	42
Şekil 4.5. Platin kompleksi ile kaplama yapılan amidik asitin beklenen yapısı	42
Şekil 4.6. MA-ST kopolimerin 4000-400 cm ⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumu	43
Şekil 4.7. S-MA-ST kopolimerin 4000-400 cm ⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumu	44
Şekil 4.8. Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer 4000-400 cm ⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumu	45
Şekil 4.9. MA-ST, S- MA-ST ve Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer DSC eğrileri	46
Şekil 4.10. MA-ST kopolimer ve Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer DSC eğrileri	47
Şekil 4.11. MA-ST kopolimerin TGA ve DTGA eğrisi	48
Şekil 4.12. S- MA-ST kopolimerinin TGA ve DTGA eğrisi.....	49
Şekil 4.13. Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompozitin TGA ve DTGA eğrisi.....	50
Şekil 4.14. Azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında ısıtılan MA-ST, S-MA-ST ve Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer TGA eğrileri.....	51
Şekil 4.15. Azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında ısıtılan MA-ST, S-MA-ST ve Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer DTGA eğrileri.....	51
Şekil 4.16. Freeman-Caroll eşitliğine göre aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	52

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. 2005 yılındaki robotik kollar ve insan kolu arasındaki yarışmanın bir görüntüsü.....	13
Resim 3.1. Pt metali ile kaplanmış membran (Pt-MA-ST/PEG).....	38
Resim 3.2. Toz kopolimerin metal kaplanması (Pt-MA-ST).....	39
Resim 4.1. Elektromekaniksel testlerde kullanılan güç kaynağı	55
Resim 4.2. Pt-MA-ST/PEG kompozitin iletkenlik ölçümü	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

l	Kalınlık
σ	Öz iletkenlik (simens/m)
μ	Mikro
ρ	Öz Direnç (Ohm.m)
Ω	Ohm
Π	Pi Bağı

Kısaltmalar

A	Yüzey Alanı
ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
BPO	Benzoil Peroksit
cm	Santimetre
DMF	N,N-Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EAP	Elektroaktif Polimer
ER	Elektroreolojik Akışkan
ESPA	Elektrostatik Sert Polimer Aktüatör
FTIR	Fourier Transform Infrared
HCl	Hidroklorik Asit
Hz	Hertz (1/saniye)
İDM	İyon Değişim Membranı
İPMK	İyonik Polimer-Metal Kompozit
KNT	Karbon Nano Tüpler
KOH	Potasyum Hidroksit
LiBH ₄	Lityum Borhidrür
M	Molarite (mol/litre)
MA	Maleikanhidrit
ml	Mililitre

mm	Milimetre
MPa	Megapaskal
NaBH ₄	Sodyum Borhidrür
NaOH	Sodyum Hidroksit
NH ₃	Amonyak
SKE	Sıvı Kristal Elastomer
PAN	Poliakrilo Nitril
PEG	Polietilen Glikol
Pt	Platin
psi	Basınç birimi
PTFE	Politetrafloroetilen
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
ST	Stiren
TFE	Tetrafloroetilen
TGA	Termogravimetrik Analiz
V	Volt
XRF	X-ray Flouresans

1. GİRİŞ

Günümüzdeki teknolojik gelişmelere bakıldığında, polimerler; otomobil, havacılık, ev eşyaları ve elektronik parçaların üretimi gibi çeşitli alanlarda kullanılan metaller ve alaşımlar gibi geleneksel malzemelerin yerini almaktadır. Polimerik malzeme teknolojisindeki muazzam gelişmeler nedeniyle, ısmarlama özelliklere sahip polimerlerin (mekanik, elektrik vb.) üretilmesine imkan veren çeşitli işleme teknikleri geliştirilmiştir. Polimerler inorganik maddelere kıyasla çekici özelliklere sahiptir. Hafif, ucuz, kırılmaya dayanıklı, esnek, kolay işlenir ve kolay üretilirler. Karmaşık şekillerde yapılandırılabilirler ve özellikleri talebe göre uyarlanabilir (Bar-Cohen, 2001). Polimerler, küçük ebatları ve ağırlıkları ile de maliyet açısından etkili olan yeni tasarımların da geliştirilmesini sağlar (Gurunathan ve ark., 1999).

Bilim ve teknolojiye kullanılan malzemelerdeki hızlı gelişmeler ile moleküler seviyede gömülü zekaya sahip çeşitli malzemeler hızlı bir şekilde geliştirilmektedir. Bu akıllı malzemeler, ortamdaki farklılıkları algılayabilir, bilgileri işleyebilir ve buna göre yanıt verebilir. Şekil hafızalı alaşımlar, piezoelektrik malzemeler vb. akıllı malzemeler kategorisine girer (Zrinyi, 2000). Dış uyaranlara karşı şeklini veya boyutunu değiştirerek tepki veren polimerler, yıllardır bilinmektedir. Elektriksel alan, pH, manyetik alan ve ışık gibi uyaranlara yanıt veren bu malzemeler topluca aktif polimerler (akıllı malzemeler) olarak adlandırılabilir. Akıllı malzemeler bir enerji formunun dönüştürücüsü (transformatör) gibi davranırlar. Piezoelektrikler ve ferroelektrikler elektrik yükünü, alanı ve akımı elektrik enerjisinden mekanik enerjiye dönüştürürler. Manyetostriktifler, enerjinin manyetik formunu mekanik formlara dönüştürür. İyonik polimer metal kompozitleri (İPMK) gibi elektroaktif malzemeler, uygulanan bir elektriksel alan altında şeklini (mekanik bir enerji şekli) değiştirir (Chong ve Flatau, 2002).

Bu aktif polimerlerin önemli uygulamalarından biri, doğadan fikir ve kavramları alıp mühendislik ve tasarımda uygulama ile ilgili bir bilim alanı olan biyomimetikte bulunur. Bu alanda, kuşları, balıkları, böcekleri ve hatta bitkileri taklit eden çeşitli makineler geliştirilmiştir.

Tarih boyunca, insanlar biyolojik canlıları görünüm, işlevsellik, çalışma zekası ve düşünme süreçlerinde taklit etmeye çalıştılar. Günümüzde, yapay zeka, yapay görme, yapay kaslar gibi çeşitli biyomimetik alanlar aynı şeyi yapmaya çalışmaktadır (Bar-Cohen, 2003).

Biyolojik kaslara benzer özelliklere sahip aktif polimerler, biyomimetiklerin gelişimi için büyük umut vaat etmektedir. Bu polimerler, esneklik, büyük aktüasyon ve hasar toleransı gibi biyolojik kaslara benzer özelliklere sahiptir. Polimerler; fiziksel yapıları, düşük maliyetleri nedeniyle dişliler, yataklar veya diğer karmaşık mekanizmalar olmadan mekanik cihazların geliştirilmesine olanak sağlar (Bar-Cohen, 2003).

Akıllı malzemeler çoğunlukla cihaz yapısını basitleştirir, ağırlığı azaltır ve uygulamanın ömrünü uzatabilir. Öte yandan, dışardaki değişimlere cevap vermek için akıllı sistemler de geliştirilebilir. Bu bakımdan akıllı malzemelerin önemi, cevabın sadece tek bir malzeme tarafından verilmesinden ileri gelir (Parliament Office of Science and Technology London, 2008). Bu benzersiz karakter, malzemeler için belirli tasarımlara giden yolu açar; bir cevap, malzemenin hareket etme gereksinimlerini karşıladığı bir döngü oluşturan bir başka hareketin başlatıcısı olabilir. Bu durumda, sadece bir malzeme bütün bir sistem olarak hareket eder (Karahana, 2012).

1.1. Elektroaktif Polimerler (EAP)

Polimerler inorganik maddelere kıyasla çekici özelliklere sahiptir. Hafif, ucuz, kırılmaya dayanıklı, esnek, kolay işlenir ve kolay üretilirler. Karmaşık şekillerde yapılandırılabilirler ve özellikleri talebe göre uyarlanabilir (Bar-Cohen 2001). Polimerler, küçük ebatları ve ağırlıkları ile de maliyet açısından etkili olan yeni tasarımların da geliştirilmesini sağlar (Gurunathan ve ark. 1999).

Çeşitli uyarılara bağlı olarak, farklı kontrol edilebilir özelliklere sahip birçok aktif polimer türü vardır. Aktif polimerler kalıcı veya geri dönüşlü tepkiler üretebilirler;

Bizzat kendileri akıllı yapılar oluşturarak, polimerlere gömülerek pasif veya aktif olabilirler. Konak polimerin esnekliği ve tokluğu, şekil kontrolü ve kendini algılama kabiliyetine sahip akıllı yapıların geliştirilmesinde faydalı olabilir (Bar-Cohen, 2001).

Elektroaktif polimerler (EAP), akıllı malzemelerin bir alt grubudur. Elektroaktif polimerler, enerji formunu bir polimerik ortam kullanarak dönüştürür. Genel olarak moleküller arası etkileşimlerin enerji transformatörleri olduğu varsayılır: itici kuvvetler polimeri genişletir ve bir elektrik alan tarafından başlatılan çekici kuvvetler polimeri küçültür. Bu karşı koyma kuvvetlerindeki değişiklikler, çözücü, jel bileşimi, sıcaklık, p^H ve ışık (vb.) parametreler ile kontrol edilebilir. (Bar-Cohen ve Breazeal, 2003.)

Harekete geçme türüne bağlı olarak akıllı polimerler iki grupta toplanabilir, elektriksel olarak deforme olmayan polimerler ve elektro-aktif polimerler (elektrik enerjisi ile tetiklenir). Elektriksel olarak deforme olmayan polimerler; p^H , ısı, ışık, manyetik etkilerden tetiklenirler ve bu tür uyaranlara cevap verebilirler.

Elektriksel uyarıcıya cevap olarak şekli veya boyutu değişen polimerler, elektroaktif polimerler (EAP) olarak adlandırılır ve çalıştırılmasından sorumlu mekanizmaya bağlı olarak iki grupta toplanabilirler. Elektronik EAP'ler elektrik alan veya coulomb kuvvetleri tarafından tahrik edilirler. İyonik EAP'ler iyonların hareketlilik veya yayınımlı şeklinde tahrik edilirler. Önde gelen elektroaktif polimerlerin bir listesi Çizelge 1.1' de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Elektronik ve iyonik elektro aktif polimerler çeşitleri

Elektronik EAP	İyonik EAP
Dielektrik EAP	İyonik polimer jeller(IPG)
Elektrostriktif Aşı elastomerler	İyonik Polimer Metal Kompozitler (İPMK)
Elektrostriktif Kağıt	İletken Polimerler (İP)
Elektro-viskoelastik elastomerler	Karbon Nanotüpler (KNT)
Ferroelektrik polimerler	
Sıvı Kristal Elastomerler (LCE)	

Elektrostriktif, elektrostatik, piezoelektrik ve ferroelektrik gibi elektronik EAP'lar genellikle malzemenin bozulma seviyesine yakın olan yüksek aktivasyon alanları ($> 150V / \mu m$) gerektirir. Bu malzemelerin bir DC gerilimi uygulandığında uyarıldıktan sonraki yer değişimini tutma özellikleri, onları robotik uygulamalarda potansiyel malzemeler haline getirir ve bu malzemeler büyük kısıtlamalar olmadan havada çalıştırılabilir. Elektronik EAP'ler ayrıca milisaniye aralığında hızlı bir tepki süresi ile birlikte yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Genel olarak, bu malzemeler düşük sıcaklıkta çalıştırma uygulamaları için yetersiz bir camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Buna karşılık, jeller, iyonik polimer metal kompozitler, iletken polimerler ve karbon nanotüpler gibi iyonik EAP'ler, hemen hemen 1 ila 5 V'a eşit düşük hareket voltajları gerektirir. Bu malzemelerin kullanılmasındaki sınırlayıcı faktörlerden biri, ıslak halde veya katı elektrolitlerde kullanılmaları gerekliliğidir (Bar-Cohen, 2001).

Bununla birlikte, iyonik EAP'lerdeki düşük kuvvet veya torkları, çalıştırma performansı için sınırlayıcı bir dezavantaj olarak belirtilmiştir (Bar-Cohen, 2006.); ancak bu dezavantaj, başka bir uygulama alanında avantaj haline dönüştürülebilir. Örneğin, bir İPMK fırçası veya bir İPMK spatülü, hassas çalışmalar gerektiren arkeolojik keşiflerde kullanılmak üzere üretilebilir. İyonik EAP'ler ağırlıklı olarak elektronik EAP'lerden daha düşük harekete geçirme kuvvetleri ile indüklenen bükülme hareketini yaparlar. Genellikle, sulu sistemlerde işlem, suyun hidrolizi ile gerçekleşir. Dahası, iyonik EAP'ler elektronik EAP'lerle karşılaştırıldığında yavaş tepki özelliklerine sahiptir. Bu malzemelerin deformasyon miktarı genellikle elektronik EAP malzemelerinden çok daha fazladır ve deformasyon mekanizması biyolojik bir kas deformasyonuna daha fazla benzerlik gösterir. Hem iyonik EAP hem de elektronik EAP'ler uyarılmış gerilimleri bükülme, esneme ve büzülme

geometrik olarak tasarlanabilir (Bar-Cohen, 2001). Aşağıdaki çizelgede kısaca elektronik ve iyonik EAP'lerin kıyaslamaları verilmiştir.

Çizelge 1.2. EAP malzemelerin karşılaştırılması (Bar-Cohen, 2004)

İyonik EAP	Elektronik EAP
Genelde eğilme tipi aktüatörler olarak tasarlanırlar ve yüksek eğilme kapasiteleri vardır	Düzlemsel aktüatörler olarak tasarlanırlar ve düzlemde büyük deformasyon gösterirler
Çalışmak için elektrolite ihtiyaç duyarlar	Kuru ortamda çalışırlar
1-2 volt gibi düşük gerilimlerde çalışabilirler	Çalışmaları için kilovolt ölçüsünde yüksek gerilimler gereklidir.
Cevap hızları düşüktür. Birkaç saniye içinde cevap verirler	Çalışma hızları yüksektir. Milisaniyeler içerisinde cevap verirler
Uzun süre aynı performansı gösterebilen bir aktüatör üretilmesi zordur	Uygun koşullar altında uzun çalışma sürelerine dayanabilirler
Pahalıdırlar ve çoğu zaman satın almaya açık değildirlir	Ucuzdurlar ve kolaylıkla temin edilebilirler
Oldukça düşük aktivasyon gerilimlerine sahiptirler ve bir doğru akım gerilimi altında fiziksel gerilimlerini koruyamazlar	Aktivasyon gerilimleri oldukça yüksektir ve bir doğru akım gerilimi altında fiziksel gerilimlerini korurlar
Daha çok düşük aktivasyon kuvveti gerektiren uygulamalar için uygundur ve biyo-uyumlu türlerinin olması biyolojik uygulamalar için kullanılabilirliğini sağlamaktadır.	Yüksek aktivasyon kuvvetlerine ulaşabilmeleri robotik ve mekatronik gibi alanlarda kullanılmalarını sağlamaktadır fakat yüksek elektriksel gerilimlerde çalışmaları kullanım alanlarını kısıtlamaktadır.

EAP'ler, dipol, kütle / iyon taşınımı, moleküler şekil değişimi ve faz değişimleri sayesinde çeşitli hareket mekanizmaları üretir. Dielektrik elastomerler ve piezoelektrik polimerler polarizasyon (kutuplaşma) yoluyla hareket üretirler. İletken polimerler ve jel polimerler temelde elektron / kütle taşınımı yoluyla hareket üretirler. Sıvı kristal elastomerler ve şekil hafızalı polimerler faz değişimi ile hareket sağlar. Gözlenebileceği gibi, aktif polimerleri harekete geçirmek için çeşitli uyarıcılar kullanılabilir. Elektriksel alan, manyetik alan ve ışık gibi temassız bir uyaran moduna cevap verebilecek polimerlerin geliştirilmesi, aktif polimerlerin uygulamalarının çeşitlendirilmesine yol açabilir.

Harekete geçme mekanizmasına dayanarak, EAP'ler elektronik ve iyonik EAP'ler olarak sınıflandırılır. Elektronik EAP'ler bir yukarıdaki paragraflarda kısaca anlatılmıştır. Ancak genel anlatımı aşağıdadır.

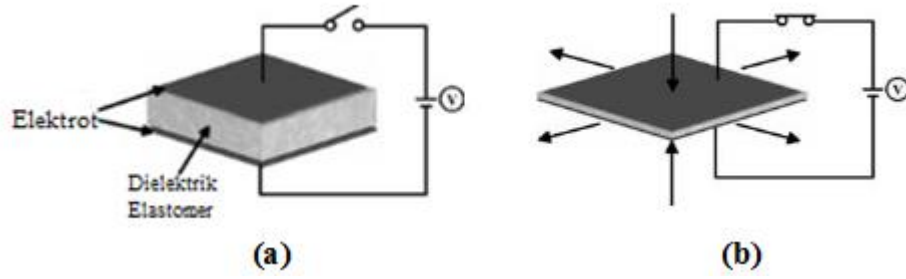
1.1.1. Elektronik EAP'ler

1.1.1.1. Ferroelektrik polimerler

Ferroelektrik malzemeler, bir elektrik alanın uygulanan malzemedeki polarize alanları hizalayan ferromanyetlere benzemektedir. Kalıcı polarizasyon, elektrik alanın kaldırılmasından sonra bile mevcuttur. (Madden ve ark., 2004). Poli (viniliden florür-trifloroetilen) (P (VDF-TrFE)), yaygın olarak kullanılan ferroelektrik polimerdir. Flor atomlarının yüksek elektronegatifliğı nedeniyle polimer omurgasında yerel dipoller oluşturulur. Polarize alanlar, bu elektrik alanlarına hizalanan yerel dipoller tarafından üretilir. Elektrik alanın çıkarılmasından sonra bile bu hizalama korunur (Madden ve ark., 2004).

1.1.1.2. Dielektrik elastomerler

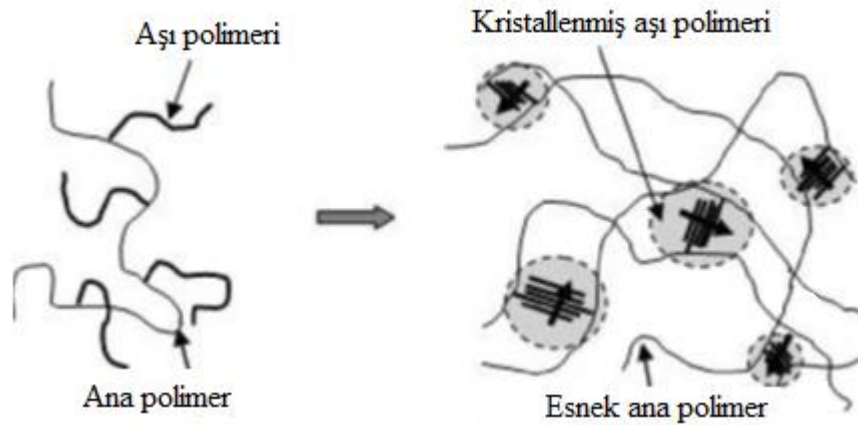
Dielektrik elastomer aktüatörler, sıkıştırılmaz ve oldukça deforme olabilen bir dielektrik ortamla yapılır. Bir kapasitörün paralel plakaları boyunca elektrik alanı uygulandığında, yükler arasındaki coulomb kuvvetleri, Maxwell gerilimi adı verilen ve elektrotların daha yakın hareket etmesine neden olan bir stres oluşturur. Bu hareket elastomeri sıkır ve yanal yönde genişlemeye neden olur (Kofod, 2001). Dielektrik elastomerler genellikle elektrostatik sert polimer aktüatörleri (ESPA) olarak adlandırılırlar (Bar-Cohen, 2001).



Şekil 1.1. Dielektrik elastomer (a) , Elektriksel alan altında dielektrik elastomer (b)

1.1.1.3. Elektrostriktif aşı elastomerler

Elektrostriktif aşı elastomeri, NASA Langley Araştırma Merkezinde 1999 yılında geliştirilen yeni bir elektroaktif polimer türüdür (Harrison, 2000). Aşı elastomer iki bileşenden oluşur. Esnek makromoleküler, omurga zincirleri ve omurgaya tutturulmuş, aşı olarak adlandırılan kristalleştirilebilir yan zincirlerden oluşur. (Şekil 1.2). Omurgadaki aşılar, üç boyutlu bir elastomer ağ için fiziksel çapraz bağlama bölgeleri ve elektrik alanlarına duyarlı polar kristal alanlar oluşturmak için kristalleşebilir (Şekil 1.2). Malzemeler elektriksel bir alandayken, polar bölgeler, net dipoller ve uygulanan elektrik alan arasındaki etkileşimin oluşturduğu itici güç nedeniyle alan yönünde hizalanacak şekilde döner (Harrison, 2000).



Şekil 1.2. Aşı elastomer yapısı

1.1.1.4. Elektrostriktif kağıt (film) polimerler

Kağıt (film), bir elektronik EAP (EAPap) aktüatör olarak, ilk olarak Kore Inha Üniversitesi'nde kullanılmıştır (Bar-Cohen 2001). EAPap, iki gümüş lamine kağıdın dış yüzeylerine yerleştirilmiş gümüş elektrotlarla birleştirilmesiyle yapılmıştır (Şekil 1.3). Elektrotlara bir elektrik alanı uygulandığında bir bükülme hareketi gözlenmiştir. Aktüatörün performansı, ana kağıda, tahrik voltajına, frekansına, kağıtları bağlamak için kullanılan yapışkanın sıklığına ve tipine bağlıdır. Bu hafif aktüatörlerin üretimi oldukça basittir (Bar-Cohen 2001).



Şekil 1.3. Elektrostriktif kağıt (film) polimer gösterimi

1.1.1.5. Elektroviskoelastik elastomerler

Elektroviskoelastik elastomerler, dielektrik parçacıkların süspansiyonu olan bir elektoreolojik akışkanın (ER) katı şeklindedir.

Bu ER sıvılar bir elektrik alana maruz kaldığında, indüklenen dipol momentleri, parçacıkların alan yönlerinde zincirler oluşturmalarına neden olarak karmaşık anizotropik yapılar meydana getirir. Bu işlem sırasında akışkanın viskozitesi büyük ölçüde artar. ER sıvısındaki taşıyıcı polimerize edilirse bir ER katı elde edilir.

ER elastomerleri polarize edilebilir parçacıkların kararlı anizotropik düzenlemelerine sahiptir (Bar-Cohen, 2001). Zincir yönünde bir elektrik alanı uygulandığında, bu parçacıklar birbirlerine doğru hareket etme eğilimindedir ve bu da malzemelerin deformasyonuna neden olur.

1.1.1.6. Sıvı kristal elastomerler

Sıvı kristal elastomerler (SKE), joule ısıtması yoluyla uygulanan elektrik enerjisi ile aktive edilebilir. SKE'ler de, sıvı-kristal yan zincirlerin düzen değişikliği ve hizalanması ile oluşan gerilmeler vasıtasıyla harekete geçme sağlanır (Bar-Cohen, 2001).

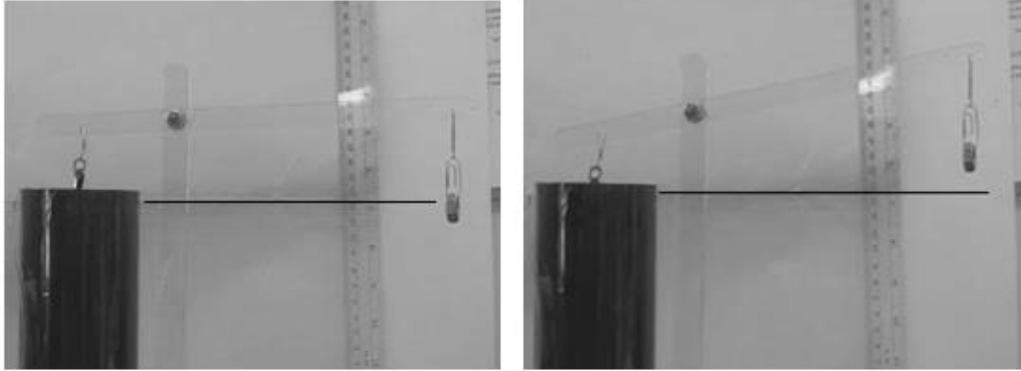
1.1.2. İyonik EAP'ler

İyonik elektro-aktif polimerler 4 başlık altında toplanabilir; İyonik polimer jeller, iletken polimerler, karbon nanotüpler, iyonik polimer metal kompozitlerdir.

1.1.2.1. İyonik polimer jeller

Poli akrilonitril (PAN) gibi p^H ile aktive olan polimerler, aktüatör teknolojisinde büyük umut vaat etmektedir. Bununla birlikte, kimyasal çözeltiler kullanarak p^H değişiklikleri tipik olarak jellerin deformasyonuna neden olur ve bir miktar elverişsizdir. Asit çözeltisi ile bazik çözelti arasındaki kimyasal tepkime nedeniyle tuz oluşumu kaçınılmazdır. Oluşan tuzlar polimer yüzeyine tutunup, polimer zinciri ile protonlanmış hidrojen iyonu arasındaki teması engelleyerek tepki süresini etkileyebilir.

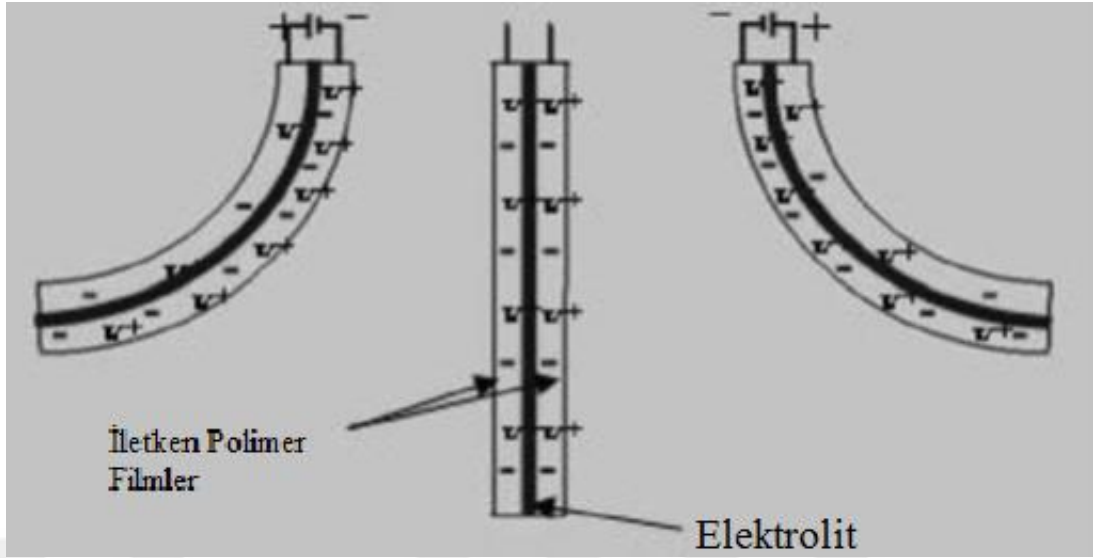
Sentetik jellerin kimyasal olarak harekete geçirilmesi bazı su altı uygulamalarında istenmeyen bir durumdur ve elektrikle çalışan sistemin geliştirilmesi robotik uygulamalarda potansiyel bir malzeme olmasını sağlar. Polimerik jellerin elektrikle çalıştırılması ilk önce Tanaka ve arkadaşları tarafından poliakrilik asit jelleri üzerinde denenmiştir (Tanaka ve ark., 1982).



Şekil 1.4. PAN vincin elektrokimyasal tahrik sistemi ile çalışması (Kim ve ark., 2006)

1.1.2.2. İletken polimerler

İletken polimerler elektronik olarak iletken organik malzemelerdir. Elektronik olarak değişen oksidasyon durumu - genellikle pozitif yükler - iyonların polimer omurgasının içine veya dışına akması ve deformasyona neden olması durumunda bu malzemelerde harekete geçirmeyi sağlar. Çözücü akışı, iyon bileşiminde bir fark olduğunda da oluşabilir. İyonların polimer zincirleri arasına sokulması ve uzaklaştırılması, boyutsal değişim için birincil faktör olarak kabul edilirken, konformasyonel değişim ve çözücü akışı, ikincil faktörler olarak kabul edilir (Madden, 2004). İletken bir polimerik aktüatörün temel yapısı, aralarında elektrolit bulunan iki polimer şerit şeklindedir (Şekil 1.5). Polimer şeritler elektrokimyasal hücrelerde elektrot görevi görür. Elektrotlara bir potansiyel uygulandığında, anotta oksidasyon ve katotta azalma olur. Yükleri dengelemek için iyonlar polimer ve elektrolit içine veya dışına aktarılır. Şişirme, iyon ilavesi olduğunda meydana gelir ve iyonlar çıkarıldığında kasılma olur. Şekil 1.5'te gösterildiği gibi, bir elektrot şişerken diğeri büzüldüğünde bükülür (Bar-Cohen, 2001; Baughman, 1996).



Şekil 1.5. İletken polimerlerin gösterimi

1.1.2.3. Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler (KNT), 1999'da istisnai mekanik ve elektriksel özelliklerini aktüatör teknolojisi alanına getiren bir iyonik EAP olarak ortaya çıkmıştır (Bar-Cohen 2001). Tipik olarak, tek cidarlı karbon nanotüpler minimum 1.2 nm çapa sahiptir, ancak daha büyük olabilir. Karbon nanotüpler, van der Waals kuvvetlerinden dolayı demetler oluşturur, aktüatör çalışmalarında kullanılır ve tipik olarak 10 nm çapa sahiptir. Karbon nanotüplerin aktivasyonu yüzeyin yüklenmesine bağlıdır. Bu nedenle, çok cidarlı karbon nanotüplerin daha az erişilebilir yüzey alanlarından dolayı verimsiz olduğu düşünülmektedir (Madden, 2004).

Mekanik dolaşma ve van der Waals kuvvetleri tarafından birleştirilen karbon nanotüp levha veya filmler üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. İyonik Polimer Metal Kompozitlerin Kısa Tarihçesi

Şekil değiştiren polimerlerin geçmişi 50 yıldan daha eskilere dayanmaktadır. İPMK'ler şekil değiştirebilen polimerlerden sadece küçük bir bölümüdür.

Dow Chemical'daki araştırmacılar tarafından 1960'ların sonlarında iyonomerik reçinelerin geçirgen özelliklerinin iyon değiştirici membran üzerine metal tuzlarının seçici indirgenmesinde çeşitli indirgeyiciler (Hidrazin, Sodyum borohidrür) kullanılabilceğini keşfettiler (Levine ve Prevost, 1968). Sonrasında hem bu kalıcı özellikler hem de hazırlama yöntemleri, pek çok Japon grubunun yanısıra Hitachi çalışanları tarafından 1980'lerin başlarında Nafion® tipi membranlara uygulanmıştır. (Hitachi, 1983; Sakai ve ark., 1985a, b). Millet ve arkadaşları ayrıca İPMK'lerde metal elektrotların morfolojisini geliştirmek için kaplama mekanizmasını karakterize eden İPMK oluşturma tekniğini geliştirdiler (Millet ve ark., 1989; Andolfatto ve ark., 1995). İPMK aktüatörleri ilk önce yakıt hücreleri için katı polimer elektrolit membranları olarak geliştirildi (Kordesch ve Simader 1995). Sadeghipour ve arkadaşları 1992'de İPMK malzemelerinin titreşim sensörleri gibi davranabileceğini buldular. Aynı zamanda, Japonya'da, Oguro ve arkadaşları 1996 yılında bir İPMK malzemesinin uygulanan bir elektrik alanı altında bükülme kabiliyetini tanımladılar. Mojarrad ve Shahinpoor 1996 yılında elektrot morfolojisi, örneklem büyüklüğü de dahil olmak üzere fabrikasyon yönteminin optimizasyonu yoluyla Nafion® tabanlı İPMK aktüatörlerinin performansını iyileştirmeye çalışmışlardır. Daha yakın zamanlarda Nemat- Nasser 2002, Nemat- Nasser ve Wu 2003, ve Nemat-Nasser ve Zamani 2003 Nafion® ve Flemion® tabanlı İPMK'lerin özelliklerinin ve aktivasyonunun sistematik bir şekilde incelenmesi, çeşitli katyon formlarında ve farklı çözücüler ile, İPMK harekete geçirme şeklini modellemek ve özelliklerini nicel olarak algılamak ve bunları İPMK malzemelerin bileşimi, işlenmesi ve mikro yapısı ile ilişkilendirmek için, aktüasyon mekanizmalarının altında tanımlamayı amaçlayan çalışmalar yapmışlardır.

İyonik polimer metal kompozitler, 2005 yılında robotik kollar ve bir insan kolu arasındaki bir kol güreşi yarışması ile ünlenmiştir. Yoseph Bar-Cohen'in önerdiği yarışma, mühendislerin ve bilim adamlarının, inaktif olmayan polimerlerin gelişimini arttırması için bir teşvik olarak görülmüştür. 17 yaşında bayan rakibe karşı yarışmaya üç takım katılmıştır. Kazanan insan rakibi olmasına rağmen, kollardan bir tanesi 26 saniye dayanma başarısı göstermiştir (Bar-Cohen, 2005).



Resim 2.1. 2005 yılındaki robotik kollar ve insan kolu arasındaki yarışmanın bir görüntüsü (Bar-Cohen, 2005).

2.2. İyonik Polimer Metal Kompozitler (İPMK)

İyonik polimer-metal kompozitler son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmıştır. İPMK'in akıllı davranışı 1990'larda Sadeghipor ve ark. (1992) ve Oguro ve ark. (1992) tarafından araştırılmıştır. İPMK'lerin akıllı davranışlarının keşfi, İPMK'ler için en çok kullanılan temel membranlardan biri olan Nafion[®]'un doğası ile doğrudan ilgilidir. Nafion[®], esasen bir katyon değişim reçinesi olan perflorlanmış bir sülfonik asit membranıdır. Nafion[®] bir hidrojen basınç hücresinde kullanıldığında akıllılığı ortaya çıktı. Bu hücre, elektrokimyasal elektrotlar tarafından iki tarafa sınırlandırılmış protonik bir iletken ortam olan elektrokimyasal bir hücredir. Protonik iletken ortam boyunca hidrojen gazı basıncında bir fark olduğunda hücre voltaj üretir. Bu benzerlikten kaynaklanan, Sadeghipor ve arkadaşları 1992 yılında

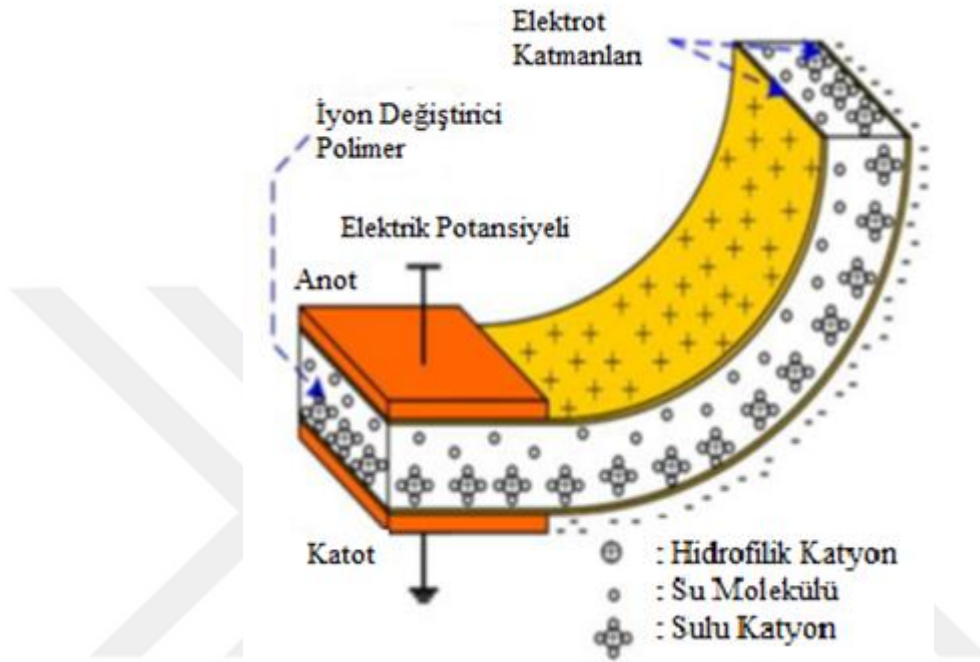
elektrotlu Nafion[®]'un kalınlığı boyunca basınç farkını algıladığını ve bunun sonucunda voltaj oluşumuna tepki verdiğini fark etmiştir.

Oguro ve arkadaşları başlangıçta, bir polielektrolit olan bir Nafion[®] polimer filminin üzerine iki yüzeyini de kapsayacak şekilde platin elektrotları kimyasal yöntemlerle kaplamışlardır. Sulu bir çözelti içerisinde elektrotlara düşük voltaj (~ 1 - 5V) farkı uygulanarak iyon dengesindeki değişiklik ve Nafion[®] filmi yapısındaki suyun elektrotlardan birine doğru hareketi ile deformasyon ve bükülmesi incelenmiştir (Kim ve Shahinpor, 2002).

Bir elektrik alanı tarafından indüklenen iyon konsantrasyonundaki bir değişiklik, suyu çeker ve metal elektrotlardan birine doğru sapmaya neden olur. Polimer elektrolit ağındaki üniform olmayan dağılımından dolayı bir tarafta şişlik ve diğer tarafta daralma meydana gelir (Madden ve ark, 2004). İPMK'lerin büyük kısmını iyon değiştirme membranları (İDM) oluşturur. İDM'ler katyonlara karşı geçirgendir, ancak sabit perflorlanmış polimer omurgasının benzersiz iyonik doğası nedeniyle anyonlara karşı geçirimsizdir. İPMK'leri yapmak için farklı membranlar kullanılabilir, ancak en yaygın kullanılanları Nafion[®], Aciplex[®] ve Flemion[®]'dur. Nafion[®] H⁺ iyonunu diğer katyonlarla değiştirebilir. Üst ve alt yüzeylerinde bulunan H⁺ iyonları kimyasal yöntemlerle metal katyonları ile yer değiştirilerek yüzey kaplama yapılabilir. Bu kaplama işlemi ise polimere iletkenlik katar. Elektriksel bir gerilim elektrotlara uygulandığında ise, hidratlanmış katyonlar katoda göç eder. Sonuç olarak, İPMK'in bükülmesi, katyonların indüklediği iyon değişim membranının (İDM) simetrik şişmesi nedeniyle anoda doğru hareket eder (Fang ve ark., 2010). İPMK'nin çalışma ilkesinin şematik gösterimi Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de verilmiştir.

Elektrik tahriki altında İPMK eyleyicilerde anot tarafına doğru eğilme gerçekleşir. Bu ilk hareketten sonra ise küçük bir sapma durumu gözlenir. Bu sapma Nafion[®] tabanlı İPMK'lar da katoda doğru olmaktadır. Elektrik gerilimi sıfıra indirildiğinde Nafion[®] tabanlı İPMK'lar katoda doğru hızlı olarak geri gelir. Genellikle geri gelme hareketi sonucunda başlangıç konumlarını tam olarak sağlayamazlar. Flemionon

tabanlı İPMK'lar da ise aktivasyondan sonra geri gelme durumu gözlenmez. Bunun yerine anoda doğru yavaşça ilerleme meydana gelir (Nemat-Nasser ve Zamani, 2006).

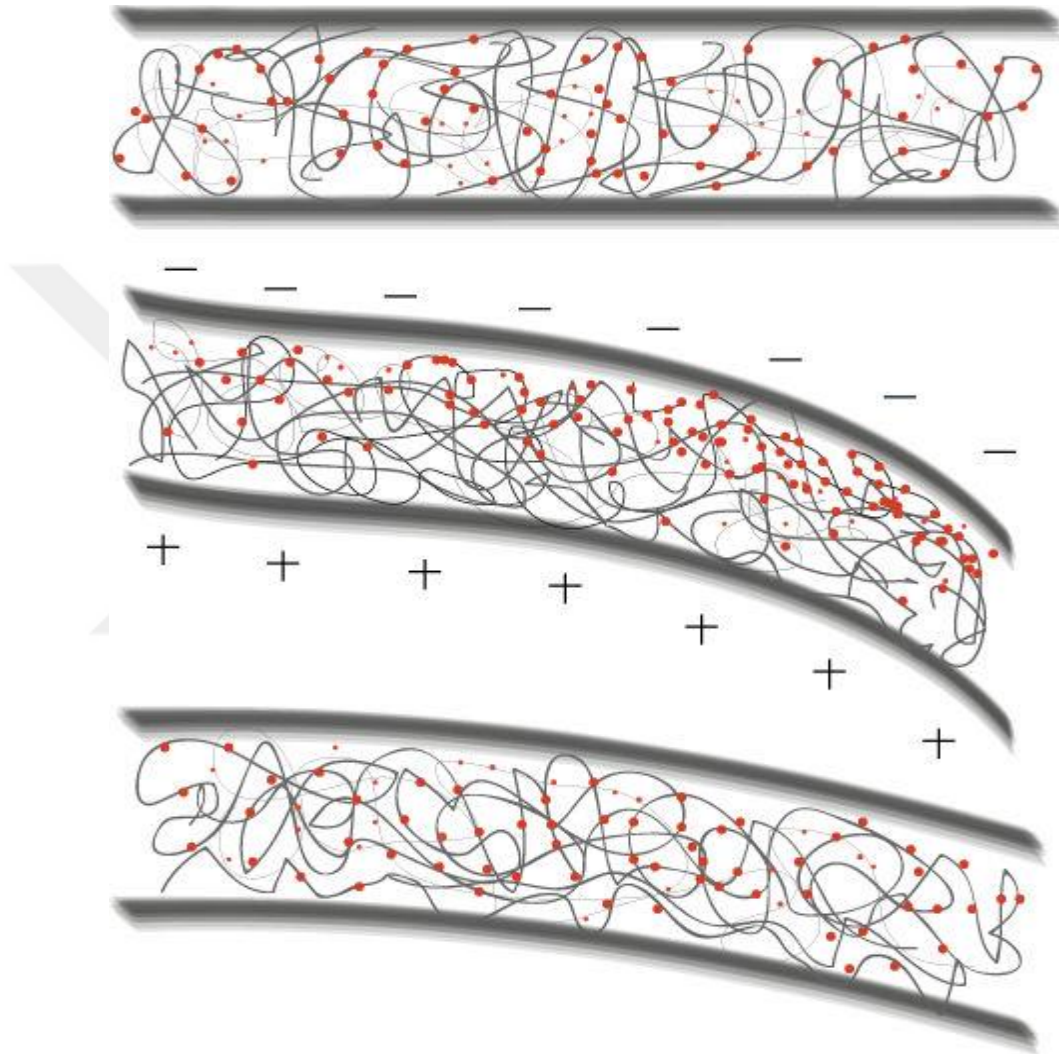


Şekil 2.1. İyonik polimer metal kompozit gösterimi (Fang ve ark., 2010).

İPMK'larda meydana gelen gelişmeler, bu elektroaktif malzemeler için kavramsal bir açıklama getirmiştir: İyonik polimer metal kompozitler, iki metal elektrot katmanı arasında bir iyon ileten membran sandviçidir (Şekil 2.2). Literatür, iyon hareketliliğinin çalışma mekanizmasının ilkesi olduğunu belirtir. İyonlar iyon değişim membranında metal elektrotlar boyunca uygulanan bir elektrik alanı ile kalınlık boyunca hareket ederler. Sonuç olarak, İPMK şeridi kıvrılır ve belirli bir miktarda yer değiştirme ve kuvveti üretilir. Ayrıca, İPMK büküldüğünde, membranın iç iyon basıncındaki dengesizlikten dolayı belirli miktarda voltaj üretilir (Karahan, 2012).

İPMK aktüatörler 7V değerinden daha az elektrik tahriki altında %3'e kadar aktivasyon gerinimleri gösterebilirler (Shahinpoor ve Kim, 2002, 2005). Eğilme tipi İPMK aktüatörler ise çok fazla eğilme oranlarına ulaşabilmektedirler. Aktivasyon

gerilimleri ise 30 MPa'a çıkabilmektedir (Shahinpoor ve Kim, 2001; Nemat-Nasser, 2002). Bu tür malzemelerde gözenekli yapıya sahip polielektrolit kullanılması iyonların hareketlerini kolaylaştırmaktadır ve bu şekilde 100 Hz gibi aktivasyon frekanslarına ulaşılabilir (Nemat-Nasser ve Wu, 2003).



Şekil 2.2. Bir İPMK'in bükülme davranışının bir gösterimi

Spagetti benzeri yapı, kırmızı noktaların hareketli katyonlar olduğu polimerik zarı taklit eder. Membranın altındaki ve üstündeki iki koyu çizgi metal elektrot katmanlarını göstermektedir. En üstteki çizim, herhangi bir elektrik alanı uygulanmadığında İPMK'nin başlangıç durumunu gösterir. Ortadaki çizim, bir

elektrik alan uygulandığında davranışı gösterir. Alttaki çizim, elektrik alanı çıkarıldığında gevşeme davranışını gösterir (Shahinpor ve Kim, 2001).

2.3. İyonik Polimer Metal Kompozitlerin Kullanım Alanları

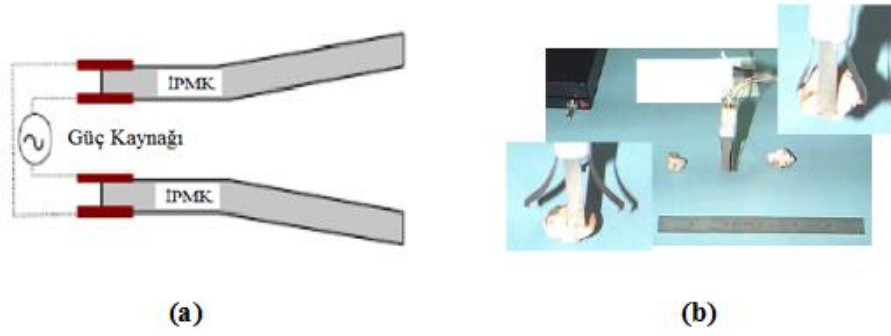
İPMK'ler keşfedildiklerinden bugüne kadar bir çok çalışmaya konu olmuştur. Sahip oldukları farklı özellikler sayesinde mikro elektromekanik, biyo-mekanik, robotik, sistemler gibi alanlarda kendilerine yer buldukları gibi farklı alanlarda da kullanılmaktadırlar.

Yapılan araştırmalara göre; sahip oldukları mekanik özellikler sayesinde İPMK'ler yapay kaslarda, robotik aktüatörlerde, dinamik sensörlerin yapımında kullanılabilceğini ortaya koymaktadır. Bu mekanik özelliklerin en bilinenleri kuru ve ıslak ortamda çalışabilmeleri, üretilebilme kolaylıkları ve biyo-uyumlu olmaları gibi özellikleri sayesinde uzay mühendisliği, robotik, biyomimetik alanlarında potansiyel oluşturmaktadır. Ayrıca potansiyel uygulama alanları olarak; robotik kollar (Bar- Cohen ve ark, 2008), mini manipülatörler ve tutucular, mikro pompalar (Lee, 2006), aktif kataterler (Fang ve ark., 2007), pompalar için aktif diyaframlar (Lee ve Kim, 2006), enerji depolama cihazları (Tiwari ve Kim, 2010) gösterilmektedir. Bazı uygulamalar aşağıda sıralanmıştır.

2.3.1. Mekanik kısıkaçlar

Bir İPMK aktüatörü iki parça halinde birbirlerine zıt yönde eğilme gösterecek şekilde paralel bağlanırsa cımbız benzeri bir kısıkaç elde edilebilir.

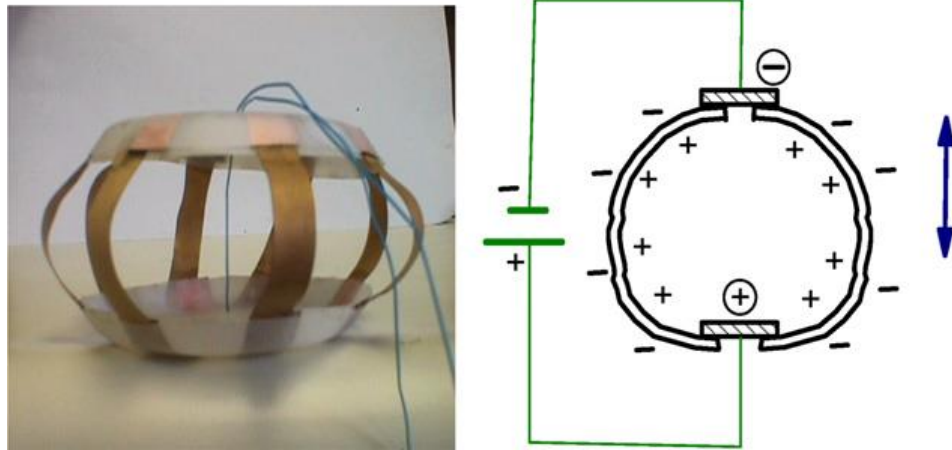
Terminaller birbirine ve güç kaynağının bir kutbuna elektrik teli ile bağlanır. Kablo uzunluğu, uygulamaya bağlı olarak iki İPMK aktüatörü arasındaki gerekli boşluğa bağlıdır. Bu tür İPMK tutucularının en önemli avantajı, geleneksel aktüatörlere göre iç malzeme yumuşaklıklarından kaynaklanmaktadır (Shahinpoor ve Kim, 2004). Şekilde temsili bir kısıkaç görünümü mevcuttur. Membran sayısı artırılarak kısıkaç sayıları artırılabilir.



Şekil 2.3. Mekanik kısıkaç temsili görüntü (a), Dört parmaklı kısıkaç (b)

2.3.2. Doğrusal aktüatörler

Lineer aktüatörler, Şekil 2.4’de gösterildiği gibi platform tipi veya paralel platform İPMK aktüatörleri olmak üzere çeşitli robot manipülatörleri üretmek için yapılabilir. Ayrıca, her İPMK’i bir robot kontrol cihazı ile kontrol ederek birden fazla hareket serbestliği elde edilebilir. Dinamik deformasyon özelliklerine dayanarak, doğrusal ve platform tipi aktüatörler dinamik olarak işletilebilir ve tasarlanabilir (Shahinpoor ve Kim, 2004).



Şekil 2.4. İki boyutlu bir İPMK aktüatör ve çalışma prensibi

2.3.3. Diyafram pompalar

Körüklü pompalar, biraz farklı boyutlarda İPMK'lar ile iki düzlemsel kesit içine tutturularak ve elde edilen boşluğa düzgün şekilde elektrot yerleştirilerek yapılabilir. Bu, İPMK'ler arasında sıkışan hacmin değişimine izin verir. Uygulanan voltaj genliği ve frekansı, pompalanan akışkanın akışını ve hacmini kontrol etmek için ayarlanabilir. İPMK diyafram pompaları çeşitli şekillerde de yapılabilir.

Tekli veya çoklu İPMK'lar, pozitif hacim yer değiştirmesi yaratan diyaframlar olarak işlev görebilir. Şekil 2.5' te İPMK'dan yapılmış minyatür bir çift diyaframlı pompa gösterilmektedir. Böyle bir pompa ses çıkarmaz ve dakikada birkaç mikrolitre aralığında kontrol edilebilir bir akış hızına sahiptir. Bu pompa sistemleri biyomedikal uygulamalar için de faydalı olabilir (Shahinpoor ve Kim, 2004).



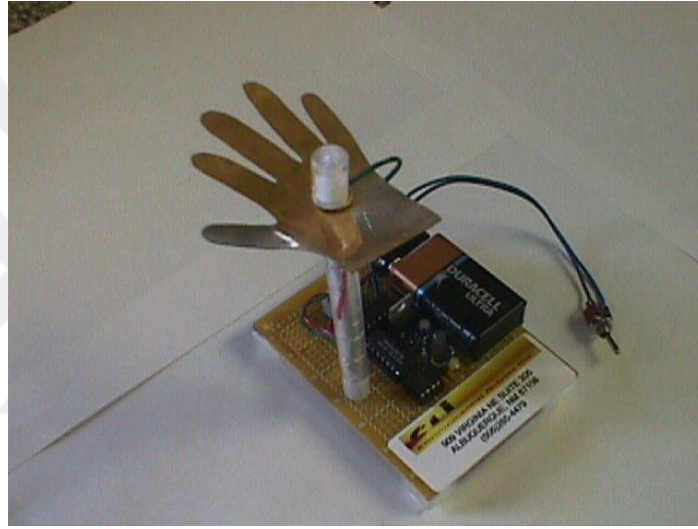
Şekil 2.5. İPMK'dan yapılmış çift diyaframlı bir pompa (Shahinpoor ve Kim, 2004)

2.3.4. Dozajlama vanaları

Dozaj vanaları İPMK'lardan yapılabilir. Herhangi bir boruya bağlanmış bir İPMK dozaj vanasına kalibre edilmiş bir miktarda voltaj akımı uygulayarak, İPMK'nin bükülme, yer değiştirme derecesi değiştirilerek, akışkan akışının kontrolüne ulaşılabilir (Shahinpoor ve Kim, 2004).

2.3.5. Yapay Düz Kas Aktüatörleri

Biyolojik düz kaslara benzer yapay düz kas aktüatörleri, İPMK malzemeye boru profiller eklenmesiyle, her bir parçayı sırasıyla hareket ettirmek ve hareketli hacim dalgası üretmek için basit bir kontrol şeması kullanılarak yapılabilir. Bu hareket, tüp hacminde bulunan materyali veya sıvıyı taşımak için kullanılabilir. Şekil 2.6'da İPMK ile yapılan bir insan elini taklit eden yapay bir düz kas aktüatörü göstermektedir (Shahinpoor ve Kim, 2004).



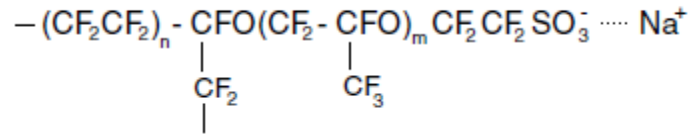
Şekil 2.6. İnsan elini taklit eden yapay bir düz kas aktüatörü

2.4. İyonik Polimer Metal Kompozitlerin Üretim Yöntemleri

İPMK hazırlanması, bir dizi laboratuvar çalışması gerektirir ve uygun bir polimer seçimiyle başlar. Genellikle, iyonik polimerik malzemeler, sabit kovalent iyonik gruplardan oluşan polimerlerden üretilir. İPMK'lar olarak kullanılmak üzere uygun olan mevcut iyonik polimerik malzemeler;

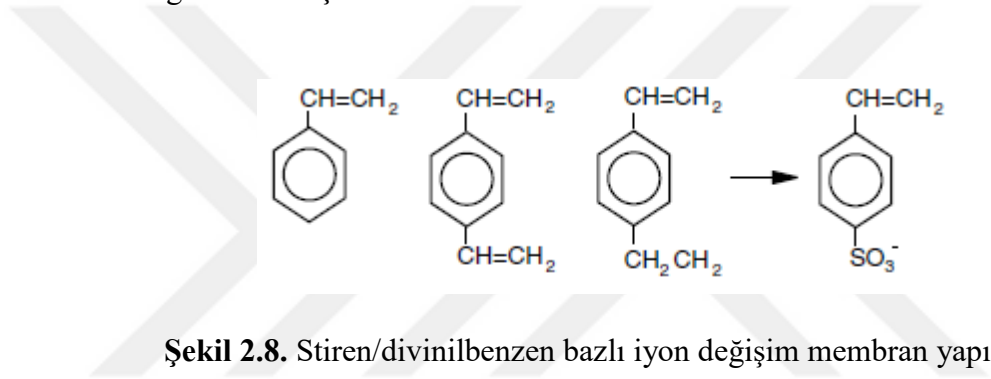
- Katyon değişimi için iyonik gruplar tarafından kısa yan zincirler ile sonlandırılmış perflorlu alkenler (genellikle sülfon (SO_3^-) veya karboksil (COO^-) grupları ile sonlanmış). Büyük polimer omurgaları İPMK'in mekanik

gücünü belirler. Kısa yan zincirler ise su ve uygun iyonların geçişi ile etkileşime giren iyonik grupları sağlar.



Şekil 2.7. Yaygın bilinen perflorlu iyon değişim membranının kimyasal yapısı

- Stiren / divinilbenzen bazlı polimerler. Bu polimerler yüksek oranda çapraz bağlı ve oldukça serttirler.



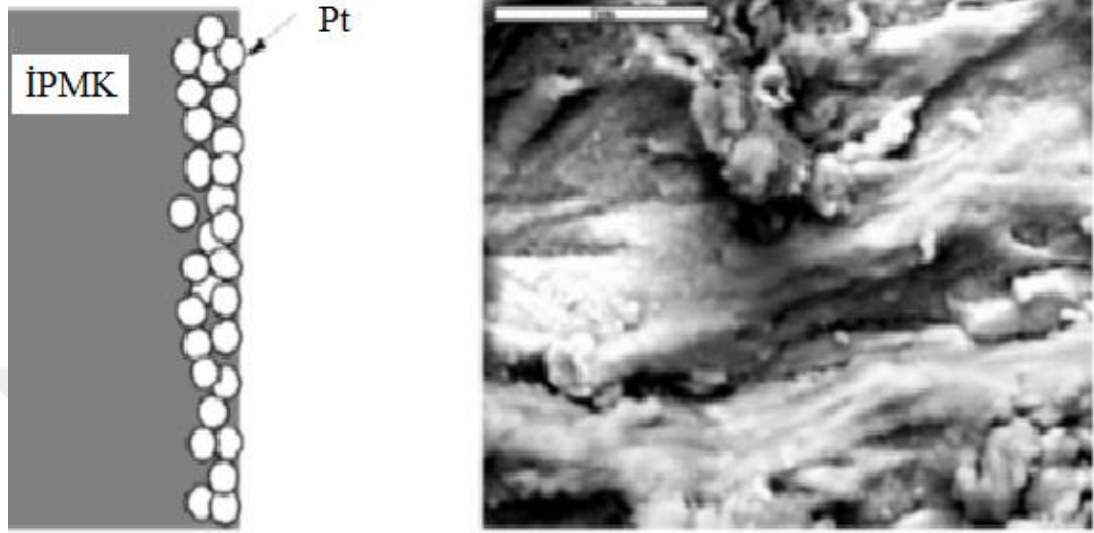
Şekil 2.8. Stiren/divinilbenzen bazlı iyon değişim membran yapısı

Hali hazırda İPMK üretim tekniği öncelikle ilk kimyasal bileşim (oksidlenme) işlemi ve sonra yüzey son indirgenme işlemi olmak üzere iki farklı hazırlık işlemine sahiptir (Shahinpoor ve Mojarrad 2000, Kim ve Shahinpoor 2002).

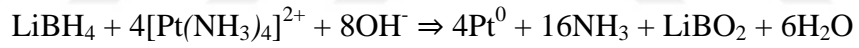
Kimyasal bileşim işlemi, kimyasal indirgeme işlemleri bağlamında [Pt (NH₃) 4HCl] gibi uygun bir metal tuzu gerektirir. Bu işlemin prensibi, polimerin iç yüzeyini LiBH₄ veya NaBH₄ gibi bir kimyasal indirgeme aracıyla metalleme işlemidir. İyonik polimer, platin içeren katyonların iyon değiştirme işlemi yoluyla yayılmasını sağlamak için bir tuz çözeltisine batırılır.

Daha sonra, polimerin metallenmesi için LiBH₄ veya NaBH₄ gibi uygun bir indirgeyici madde ortama ilave edilir. Şekil 2.9' da görülebildiği gibi, metalik platin partikülleri membran boyunca homojen bir şekilde oluşturulmaz, fakat esas olarak arayüz sınırlarının yakınında birikir. Platin partikül katmanının, İPMK yüzeyi içinde

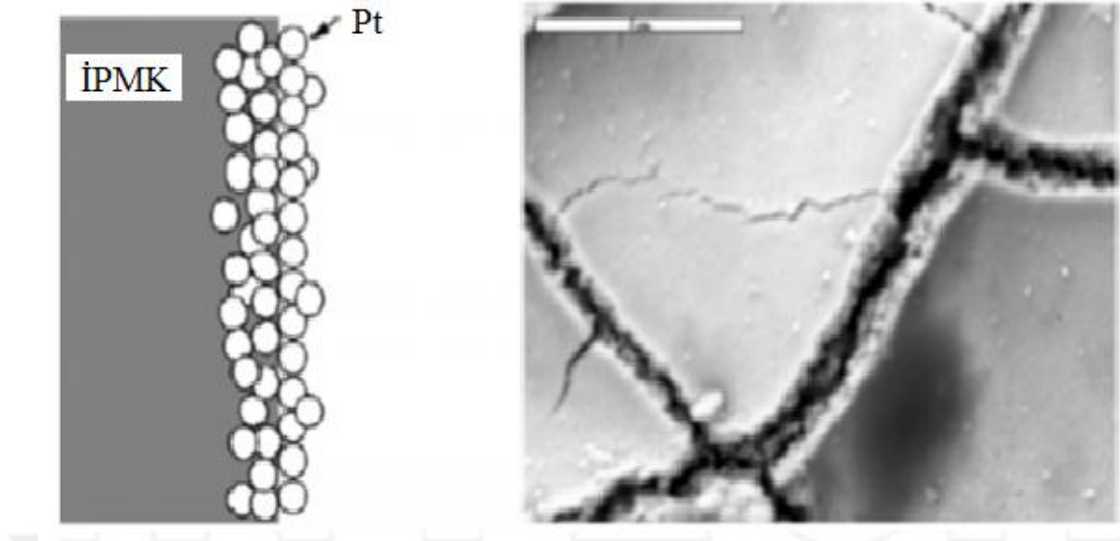
derin mikronlara (tipik olarak 1–20) μm) gömüldüğü ve oldukça dağılmış olduğu deneysel olarak gözlemlenmiştir (Shahinpoor ve Kim, 2001).



Şekil 2.9. Perflorlanmış iyon değıştirci membran yüzeyine tutunmuş olan metalik Pt partiküllerinin gösterimi ve SEM mikroskobu görüntüsü (Shahinpoor ve Kim, 2001)



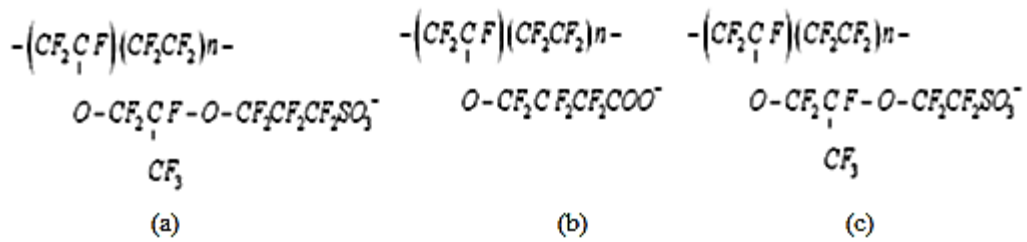
Takip eden yüzey elektrolama işleminde, ilk platin tabakasına ek olarak, yukarıda verilen tepkimeye benzer indirgeme tepkimesinin gerçekleştirilmesi için (optimize edilmiş konsantrasyonların altında) çoklu indirgeyici ajanlar dahil edilir. Bu, pürüzlü yüzeyin kaybolduğu Şekil 2.10’da açıkça gösterilmiştir. Genel olarak, platin tuzlarının çoğunluğu çözeltide kalır ve indirgenme tepkimelerinden ve platin metal üretiminden önce gelir. Aynı zamanda başarıyla kullanılan diğer metaller (veya iletken ortamlar) paladyum, gümüş, altın, karbon, grafit ve nanotüpleri içerir.



Şekil 2.10. Yüzey kaplama işlemi sırasında Pt kaplanmış membran ve SEM mikroskobu görüntüsü (Shahinpoor, Kim 2001).

2.5. İyonik Polimer Metal Kompozit Üretiminde Kullanılan Malzemeler

İPMK üretimi iyon değişim polimerleri veya geçirgen polimerler ile başlar. İyon değişim polimerleri, tek bir ya da çoklu yüklerin iyonlarını, yani katyonları ya da anyonları ya da her ikisini birden seçici olarak aktarmak üzere tasarlanır ve sentezlenir. Böylece, malzeme türlerine bağlı olarak, arzu edilen katyonların veya anyonların veya her ikisinin seçici geçişleri sağlanabilir, bu da iyonların materyaller içinde hareketli olduğu anlamına gelir. İyon değiştirme malzemeleri tipik olarak kovalent olarak bağlı sabit iyonik gruplar içeren organik polimerlerden üretilir (Kim ve Shahinpoor 2003). En çok bilinen polimerler Aciplex[®], Flemion[®] ve Nafion[®]’dur ve Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. (a) Aciplex[®], (b) Flemion[®], (c) Nafion[®]

2.5.1. Aciplex®

Asahi Kasei şirketi 1975 yılında ilk defa membran elektroliz yöntemi kullanarak ticari klor-alkali üretimine başlamıştır. Bu tarihten sonra özellikle Aciplex isimli persülfonik asit membranı ile membran elektroliz sisteminin geliştirilmesinde öncülük etmiştir. Bu yöntemin kullanımıyla klor-alkali prosesinde cıva ve asbest ihtiyacı ortadan kaldırılmış ve daha fazla enerji verimliliği sağlanmıştır. Asahi Kasei'nin klor-alkali proses teknolojisinin bu üstünlüğü dünya genelinde kabul görmüştür ve Aciplex® membranı, yılda toplam 5 milyon ton kostik soda (sodyum hidroksit) üretim kapasitesine sahip tesislerde kullanılmaktadır (Çilingir, 2008).

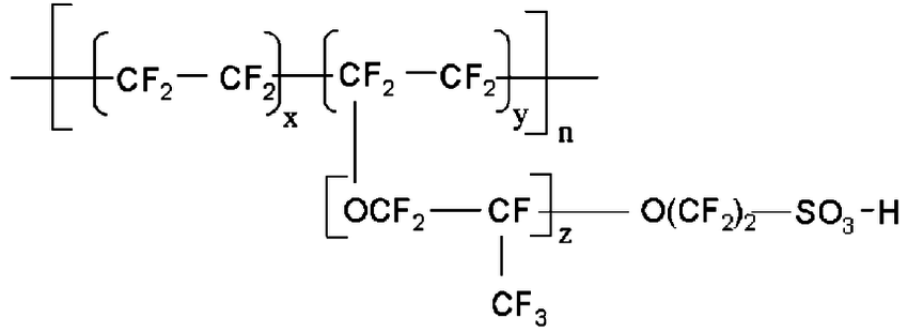
2.5.2. Flemion®

1970'lerin başlarında, Japon hükümeti yerli üreticilerin kostik soda için yeni bir üretim süreci geliştirmesini istedi. 1974 yılında, hükümet talebine cevap olarak, Asahi Glass şirketi, tuzlu suyun elektrolizinin, kostik soda ve klor üretmek için iyonların seçici filtrelenmesi için bir iyon değişim membranı kullanılarak gerçekleştirildiği bir iyon değişim membranı işleminin geliştirilmesine başladı. Daha sonra, 1975'te Asahi Glass, kostik soda üretiminde kullanılmak üzere bir floropolimer iyon değişim membranı Flemion® geliştirdi. Ayrıca son derece dayanıklı ve enerji tasarrufu sağlayan aktif katotlar geliştirdiler. Flemion® ve aktif katotlar kullanılarak kostik soda üretmek için elektroliz teknolojisini kurdular. İyon değiştirme membran işlemi, tehlikeli maddelerin kullanımını gerektirmez. Ayrıca, süreç önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlar. Bu yeni geliştirilen üretim süreci, bu avantajlı özelliklerle birlikte kullanarak, cıva ve diyafram işlemlerine kıyasla, enerji tüketiminde yaklaşık% 40 azalma sağlamıştır (Çilingir, 2008).

2.5.3. Nafion®

Nafion® 1960'lı yılların sonunda keşfedilen sülfon grubuna sahip tetrafloroetilen kopolimeridir. Başlangıçta klor-alkali prosesi için membran olarak geliştirilmiştir.

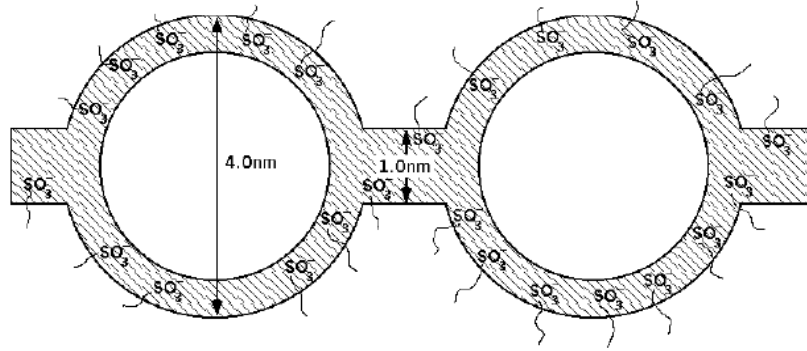
Perflorlu bir vinil eter komonomerinin tetrafloroetilen ile kopolimerizasyonu yoluyla üretilmektedir. Kimyasal yapısı Şekil 2.12' de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Nafion®'un kimyasal yapısı

Florlanmış polimerin omurgası esas olarak politetrafloroetilen (PTFE) veya Teflon®'dur ve florlanmış eter grupları sülfon grubu ile sona erer. Nafion®, sert kimyasal ortamlara karşı olağanüstü direnç sağlar, iyi mekanik dayanımı ve oldukça yüksek çalışma sıcaklığına sahiptir (Majsztrik, 2008).

Nafion®'un literatürdeki bu güne kadar ki en önemli kabulü küme-ağ modelidir. (Bakınız Şekil 2.13.) Gierke ve arkadaşları, Nafion®'un suyla şişen yapısının neredeyse küresel şekilli iyonik kristallerden oluştuğunu ve Şekil 2.13'de gösterilen ters çevrilmiş bir misel yapıdan oluştuğunu öne sürdüler. Bunlara ek olarak, iyon taşıma yolu kümeler arasında birbirine bağlanan dar kanallarla gerçekleştiği (Nafion®'un iyon geçirgenliği ve yapısındaki iyonların hareket etme yolu dikkate alınarak) öne sürülmüştür. Bu yüzden model, küme kanalı modeli olarak da adlandırılan küme-ağ modeli olarak kabul edilmiştir (Mauritz, 2004).



Şekil 2.13. Nafion® küme-ağ modeli gösterimi

Genel olarak Nafion®'un morfolojik yapısı; hidrofobik ve hidrofilik bölgelere ayrılır. Hidrofobik bölge, Teflon® benzeri, ana zincir tetrafloroetilen (TFE) bölümlerinden oluşan kesintisiz bir yarı kristal bölgedir. Hidrofilik bölgeler sülfonat gruplarından oluşur; su alma ile şişme, şekil/boyut değişimi sonunda sürekli bir ağ yapısı oluşturur ve su, iyon/proton taşınmasına izin verir. (Majsztzik,2008).

Nafion® araştırmalarının çıkış noktası, uygulamalar açısından elektrokimyasal hücrelerde geçirgen membran ayırıcıların endüstriyel boyutta NaOH, KOH ve Cl₂ üretiminde yoğunlaşmıştır. Nafion®'un proton iletkenliği özelliği nedeniyle yakıt hücreleri ile ilgili çalışmalarda da ilgi çekmektedir (Karahan, 2012).

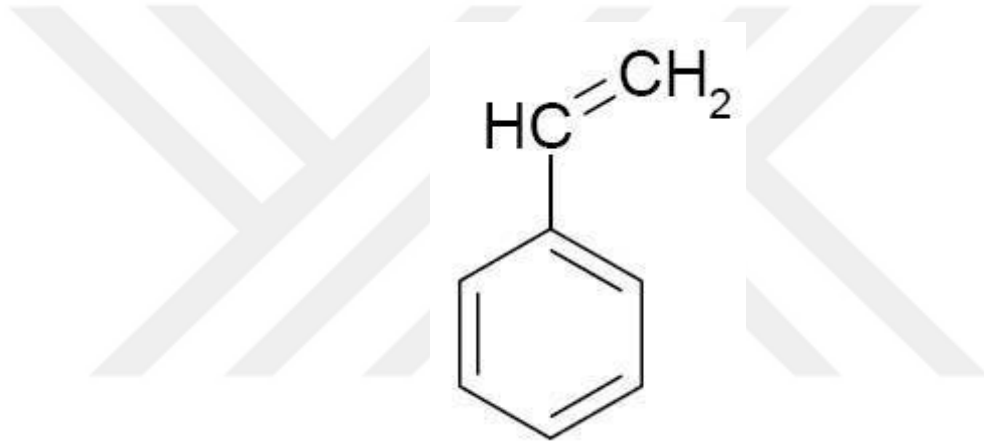
Sadeghipour ve arkadaşları 1992'de Nafion® bazlı hidrojen basınç hücrelerinin titreşim sönümlenmesi için potansiyel mikro sistemler olduğunu keşfetti. Buradan hareketle yapılan çalışmalar Nafion®'un titreşim sönümlenme beklentilerini karşılama konusunda yetersiz olduğunu ortaya koydu. Ancak bu çalışmalar yeni bir Nafion® tabanlı akıllı malzemenin geliştirilmesine katkı sağladı.

Başlangıçta Nafion® hidrojen basınç hücrelerinde proton iletken ortam olarak kullanıldı. Membranın her iki yüzeyi iletken yapıştırıcılarla sandviç gibi metal plakalar yapıştırılıp hücre olarak daha sonra ise her iki yüzeyi de metallenerek günümüzün iyonik polimer metal kompozitleri elde edilmiştir (Karahan, 2012). Aynı zamanda, Oguro ve arkadaşları tarafından 1992' de uygulanan düşük voltaj

altında iyon ileten bir polimer film-elektrot kompozitinin bükülme davranışının araştırılmasını sağlamıştır. Bundan sonra, uygulanan düşük voltajlarda harekete geçirme ve algılama şeklinde iyonik polimer kompozitleri geliştirilmiştir.

2.6. Stiren

Stiren, polimerizasyona maruz kalma eğilimi açısından önemli olan sıvı hidrokarbondur ve çok sayıda özel plastik, sentetik kauçuğun yanı sıra önemli bir plastik olan polistirenin imalatında kullanılır.



Şekil 2.14. Stiren kimyasal yapısı

Kimyasal formülü C₈H₈ olan stiren, vinil olarak isimlendirilmiş kimyasal bileşik grubunun üyesidir ve iki karbon atomu arasında çift bağ içeren organik bileşiktir. Kimyasal katalizörlerin veya başlatıcıların etkisi altında, bu çift bağ açılabilir ve diğer monomerler ile birleşerek polistiren oluşumuna katkıda bulunur. Karbon zincirine bağlı olan aromatik grup stirene mekanik sertlik verir.

19. yüzyılın başlarında, stiren ilk olarak *styrax officinalis* isimli bir bitkiden elde edilen aromatik bir reçine olan “storax”tan ayrılarak bulunmuş ve styrol olarak isimlendirilmiştir. Strol olarak bilinen sıvı ilk önce 1839’da metastyrol adı verilen katı bir formda polimerize edilmiştir. Stiren, 1930’ların sonunda ABD’de Dow ve Almanya’daki Farben kimyacılarının saflaştırmasına kadar endüstriyel üretimi ve

kullanımı başlamamıştır. Günümüzde neredeyse tüm stiren artık her ikisi de petrolden türetilen, etilen ve benzenin tepkimesiyle elde edilen bir bileşik olan etilbenzenin dehidrojenasyonu ile üretilmektedir.

Üretilen stirenin yarıdan fazlası enjeksiyonla kalıplanmış ürünlerde veya yaygın olarak kullanılan köpük ürünlerin üretimi için polistiren yapımında kullanılır. Kalan kısmı ise; yalıtım, otomobil lastiği, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS), ısıya dayanıklı olan maleik anhidrit stiren kopolimeri üretiminde kullanılmaktadır.

2.7. Maleik Anhidrit

İlk defa maleik anhidrit (MA) 1881 de Anştuts tarafından elma asidinin kuru kuruya damıtılması ile elde edilmiştir. 1919 yılında Vays ve Daun maleik anhidridi benzolün katalitik oksitleşmesi ile elde etmiştir (Langer ve ark., 2003). Sovyetler Birliğinde sanayiciler, maleik anhidriti bütülenin oksitlenme tepkimesi ile oluşturmuşlardır. USA da ve Japonya'da ise C₄-C₅ hidrokarbonların oksitlenmesi ile elde edilmiştir. En önemli monomerlerden birisi olan MA, plastik sanayinin esas girdilerinden biridir. Dünya da üretilen MA'nın % 75'i yapay katranın yapımında, % 9'u yağ sanayinde, % 7'si insektisid (böcek öldürücü) ve %4,ü yapışkan maddelerin sentezinde kullanılır (Zengin, 1999).

MA ile çok yönlü özelliği olan maddelerin birleşmesi sonucunda çok sayıda yeni madde sentezlenmiştir. Maleik anhidritin sahip olduğu fonksiyonel grupların verdiği birçok tepkime vardır.

- MA, dikarboksil anhidritlerinin bütün özelliklerine sahiptir.
- Çift bağa sahip olan MA, olefinlerin tüm tepkime yeteneklerine sahiptir.
- Çift bağ ile birlikte karbonil grupları maleik anhidrit dienofil özelliğini verir (Zengin, 1999).



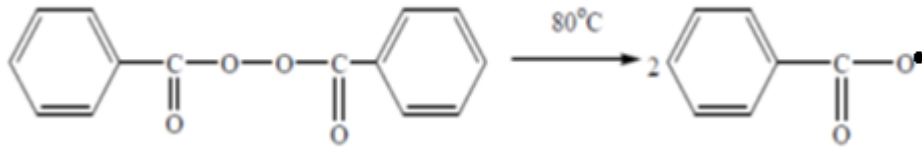
Şekil 2.15. Maleikanhidrit kimyasal yapısı

MA monomeri normal koşullarda homopolimerleşmeyen, ancak çoğu kez aşılamaya uygun ve elektron verici monomerlerle kopolimerleşme tepkimesi veren, bilinen en iyi elektron alıcı monomerdir (Karakuş, 2011). MA'de π bağının elektronları karbonil tarafından çekildiğinden, elektron yoğunluğu belirgin bir şekilde azalır. Diğer taraftan, π bağı çok büyük sterik engeldir ve bu yüzden aktif merkezler π bağını açamazlar. Tek başına MA monomeri homopolimerleşme ile polimerleşmez. Bunun nedeni MA radikalleri bir araya geldiğinde, karbonil (C=O) grupları elektron çekici özellikleri nedeniyle, iki karbonil (C=O) grubu arasında itme kuvveti ve sterik engel olduğundan polimerleşme gerçekleşmez (Şahin 2011). Şekil 2.15'de, MA monomerinin kimyasal yapısı görülmektedir. $C_4H_2O_3$ kapalı formülüne sahip MA monomeri, suda çözünmeyen ancak eter, aseton ve kloroform gibi çözücülerde çözünebilen organik bir moleküldür (Lide, 1992).

Maleik anhidritin kopolimerleri genellikle radikal zincir veya kompleks radikal kopolimerleşmesi şeklinde sentezlenmektedir. Sentez mekanizmaları genellikle aynıdır. Örnek olarak maleik anhidrit-stiren kopolimerinin oluşum mekanizmasını gösterebiliriz. Maleik anhidrit kopolimerleri çok kolaylıkla çeşitli tepkimelere katılabilmektedir ve bundan dolayı bunlar termoplastik ve termoreaktif polimer sentezi için çok elverişli bir başlangıç maddesi olmaktadır. Anhidrit halkasının katılması ile elde edilen maleik anhidrit kopolimerleri fonksiyonel grup tepkimeleri tipinde çok sayıda tepkimelere neden olmaktadır. Bu tepkimeler iki gruba ayrılır. Birinci gruba, yeniden esterleşme, kopolimerleşme ve kondenzasyon gibi anhidrit zincirleri ile büyüyen tepkimeler girmektedir. İkinci gruba, iki farklı monomere ait fonksiyonel grupların anhidrit halkası ile verdikleri tepkime girmektedir (Rzaev, 1984). Bunlar kopolimerin zincir uzunluğunu değiştirmeyen tepkimelerdir (Zengin, 1999).

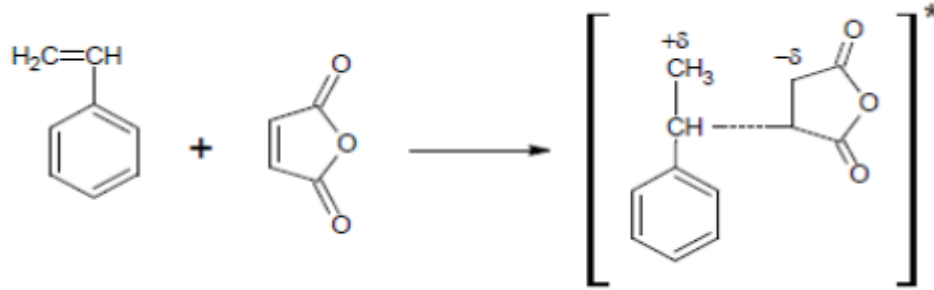
2.7.1. Maleik Anhidrit-Stiren kopolimerlerinin sentezi

Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin oluşmasında zincirin büyümesi benzoil peroksit (BPO) ile başlangıçta oluşturulan aktif merkezlerle maleik anhidrit-stiren kompleksinin oluşur ve zincir büyüme basamağında birbirleriyle birleşerek makro radikalleri oluştururlar. Sonlanma tepkimeleri sonrasında farklı monomerik birimlerin sıralanmasıyla kopolimerler elde edilmiş olur.



Şekil 2.16. Benzoil peroksitin ısısal bozunması

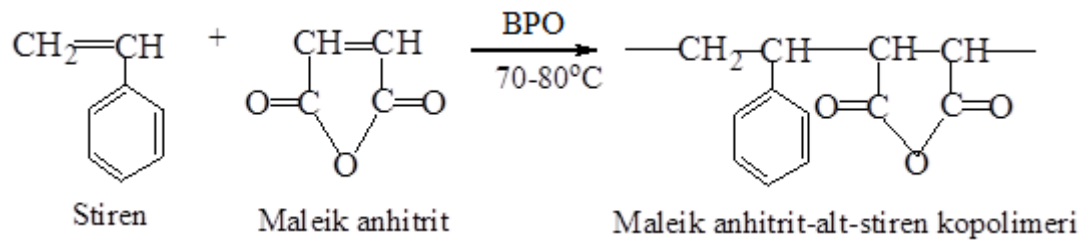
Maleik anhidrit stiren ile aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi kompleks oluşturur.



Şekil 2.17. Maleikanhidrit-stiren kompleksi gösterimi

Oluşan kompleks yapı BPO radikalleri ile birleşerek makro-radikalleri oluşturur. Zincir sonlanması basamağında makro-radikallerin maleikanhidrit -stiren kompleksine katılmalarıyla zincir büyümesi gerçekleşmiş olur.

Son olarak zincir sonlanmasında zincir uçlarının birbirleriyle birleşerek radikalik özelliklerini kaybetmeleriyle maleikanhidrit-stiren kopolimeri elde edilir.



Şekil 2.18. Maleik anhidrit-stiren kopolimeri tepkimesi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışması Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarlarında yapılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan kimyasalların isimleri, kısaltmaları, formülleri, mol kütleleri ve markaları Çizelge 3.1’de cihazlar ise Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal Madde	Kısaltma	Formül	Mol kütleşi (g/mol)	Marka
Maleik Anhidrit	MA	$C_4H_2O_3$	98,06	Merck
Stiren	S	C_8H_8	104,15	Merck
Benzoil Peroksit	BPO	$C_{14}H_{10}O_4$	242,23	Sigma Aldrich
Sülfürik Asit		H_2SO_4	98,079	Merck
N,N-Dimetil Formamid	DMF	C_3H_7NO	73,09	Sigma Aldrich
Benzen		C_6H_6	78,11	Merck
Kalsiyum Klorür		$CaCl_2$	110,98	Merck
Polietilen Glikol	PEG 400	$HO(C_2H_4O)_nH$	Ortalama 400	Chem Pure
Hidroklorik asit		HCl	36,46	Merck
Amonyak		NH_3	17,031	Merck
Hekzan		C_6H_{14}	86,18	Merck
Metanol		CH_3OH	32,04	Merck
Tetramin platinyum(III) klorür hidrat		$Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot xH_2O$	334,11	Sigma Aldrich
Sodyum borhidrür		$NaBH_4$	37,83	Merck
Hidroksilamin hidroklorür		$NH_2OH \cdot HCl$	69,49	Merck

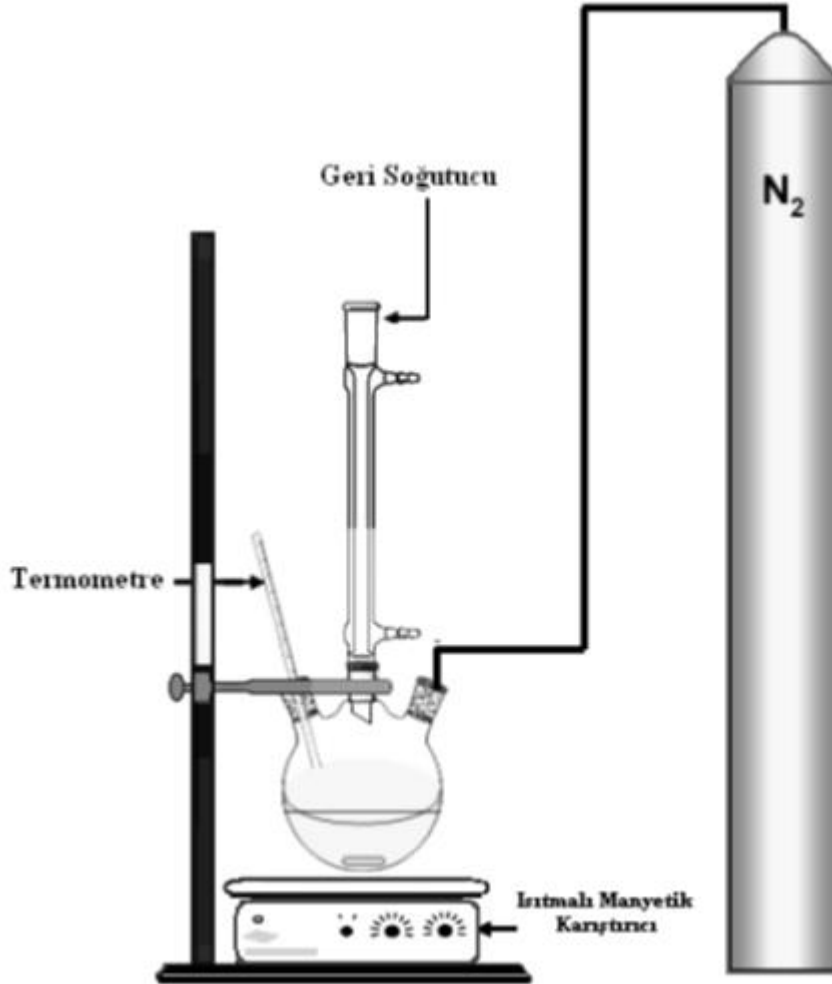
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Markası
Analitik Terazı	Kern PFB
Etüv	Nüve EV 018
DSC	Mettler – Toledo / DSC 1 / 700
FTIR	Bruker Optics - IFS 66v/S Vacuum FT-IR
TGA	Perkin Elmer Pyris 1 (TGA)
Elementel Analiz	LECO, CHNS-932
XRF	Panalytical Zetium
Hidrolik Pres	Specac
Elektriksel Test Cihazı	RXN-3020D
İletkenlik Test Cihazı	UNI-T UT801

3.2. Yöntem

3.2.1. Kopolimerin sentezlenmesi

Elektriksel testlerde kullanılmak üzere 3 farklı kopolimer sentezlenmiştir. Sentez işlemlerinde Şekil 3.1.'de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Kopolimerlerden maleik asit-stiren (MA-ST)'e sülfö gruplarının katılması için sülföleme işlemleri yapılmış ve ardından indirgeyici yöntemle platin metalleri ile kaplama yapılmıştır.



Şekil 3.1. Kopolimer sentezinde kullanılan deney düzeneği

Hazırlanan MA-ST kopolimeri sülfölandıktan sonra film haline getirilmiş ve platin kompleksi ile metal kaplama işlemleri yapılmıştır. İkinci bir çalışma olarak

kopolimer membran haline getirilmeden platin kompleksi ile metal kaplama çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca MA-ST kopolimerinden amonyak ilavesi ile amidik asit eldesi yapılmış ve metal kaplama çalışmalarına dahil edilmiştir.

Kopolimer sentezi benzen (C_6H_6) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Benzen içerisindeki safsızlıkların giderilmesi için kalsiyum klorür ($CaCl_2$)'den geçirilmiştir. Maleik anhidrit uzun süre beklediğinde nemlenir. Yapısında bulunan nem ve olası safsızlıklardan arındırmak için bir cam balona benzen ve MA'den alınan 20 gr konularak su banyosunda ısıtılarak MA'in çözünmesi beklenmiştir. Çözünen MA ve benzen süzgeç kağıdından geçirildikten sonra MA'in çökmesi beklenerek sonrasında dekantasyon ile ayrılarak MA kristalleri kurutulmuştur.

MA'dan 20 gr ve stiren (ST)'den 20 ml alınarak içinde 250 ml benzen bulunan üç boyunlu bir balona alınmıştır. MA:ST 1:1 mol/mol şeklinde karışım hazırlanmıştır. Bu karışımın üzerine ise 0,2 gr benzoil peroksit (BPO) ilave edilerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile homojen karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Cam balon manyetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 1,5-2 saat kadar 65-70 °C civarında karıştırılarak bu süre sonunda MA-ST kopolimer beyaz bir yığın halinde çöktürülmüştür. Cam bolandan alınan kopolimer tepkimeye girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için 24 saat süreyle benzen içerisinde oda sıcaklığında tutulmuş ve son olarak benzenden süzgeç kağıdı ile alınan kopolimer 55 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur.

3.2.2. Amidik Asit-Stiren (AA-ST) kopolimer sentezi

10 g MA-ST kopolimeri 400 mL lik karıştırıcı ve termometre ile donatılmış dibi yuvarlak bir cam balona konularak ve üzerine 40 mL dimetil formamid (DMF) eklenerek çözülmüştür. Daha sonra, ortama 1:2 oranında amonyak (NH_3) eklenerek anhidrit grupları amidik asite dönüştürülür. Tepkime kabına NH_3 ilavesi sonrasında beyaz bir jel kıvamında kopolimer elde edilmiştir. Petri kabına alınan kopolimer 60 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.

3.2.3. Maleimid–Stiren (Mİ-ST) kopolimer sentezi

5 g MA-ST kopolimeri 400 mL lik karıştırıcı ve termometre ile donatılmış dibi yuvarlak bir cam balona konularak ve üzerine 40 mL dimetil formamid (DMF) eklenerek çözülmüştür. Daha sonra, ortama 1:2 oranında amonyak eklenerek elektrikli ısıtıcı ile balonun sıcaklığı 150°C'a çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat sonra ısıtma durdurularak ve ortamda oluşan kopolimer uygun çöktürücü ile çöktürüldükten sonra elde edilen çökelek hekzan ile yıkanarak ve tekrar süzülerek ortamdaki ayrılmıştır. İmidleşmenin tamamlanması için ürün ayrıca vakum altında 150 °C'a ısıtılarak kalan amid grupları da imidleştirilerek maleimid-alt stiren kopolimeri elde edilmiştir.

3.2.4. MA-ST kopolimerinin sülfolanması

Sülfolama tepkimesi 1,2-dikloroetan da yaklaşık 60 °C de 2 saat de yapılmıştır. Sülfolama maddesi olarak sülfürik asit (H₂SO₄) kullanılmıştır. 5 gr olarak alınan MA-ST kopolimeri üç boyunlu cam balona alınarak üzerine 1.2- dikloroetan ilave edilerek 60 °C getirilerek her 15 dakikada bir 2 ml olarak H₂SO₄ ilave edilerek yaklaşık olarak 2 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda tepkime karışımına metanol eklenerek tepkime sonlandırılmıştır. Polimer çözeltisi oda sıcaklığındaki de-iyonize suya aktarılıp ve beyazımsı bir jelimsi bir kütle elde edilmiştir. Sonra %35-37 hidro klorik asit (HCl) eklenerek izlenmiştir. HCl ilavesi sonrasında bir miktar sıcaklık artışı gözlenmiştir. Sülfolanmış MA-ST kopolimeri katı bir kütle halinde kolayca pıhtılaşır. Kopolimer küçük parçalar halinde kesilerek polimer kütlesi içinde hapsolan çözücünün uzaklaştırılması için n-hekzan içine konularak birkaç saat bekletildikten sonra süzümüştür. Elde edilen kopolimer son olarak 60°C de 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

3.2.5. İyonik polimer metal kompozit eldesi

Kopolimerler Shahinpor'un çalışmalarındakine benzer şekilde yapılmıştır. İki farklı metalleme denemesi yapılmıştır. İlk olarak kopolimer membran hale getirilmiş, ikinci denemede ise kopolimer toz halde metalleme işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.5.1. Membranın yüzey kaplaması

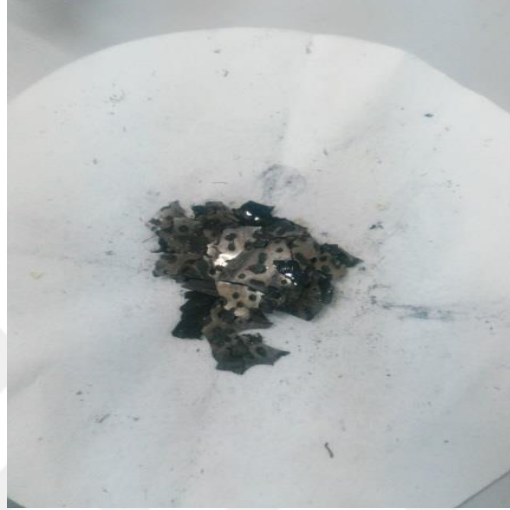
Metallemesi yapılacak olan kopolimer öncelikle membran haline getirilmiştir. Sülfolanmış MA-ST kopolimeri kırılğan bir yapıdadır ve tek başına membran haline getirilememektedir. Membran haline getirmek için polietilen glikol (PEG) kullanılmıştır. Ağırlıkça kopolimerin % 10'u kadar PEG çözeltisi ve sülfolanmış MA-ST kopolimeri dimetil formamid (DMF) içerisinde çözülmüş ve petri kabına ince bir film oluşturacak şekilde dökülmüştür. Petri kabı 80 °C sıcaklıktaki etüvde 72 saat boyunca kurutulmuş ve ardından su ile şişirilerek petri kabından ayrılmış sonrasında 3*3 cm ebatlarında kesilmiş ve metalleme işlemine tabi tutulmuştur.

Membran öncelikle yüzey pürüzlülüğü elde etmek için zımpara kağıdı ile -her iki yüzeyi- zımparalanarak pürüzlü yüzeyler elde edilmiştir. Sonrasında membran 45 °C sıcaklıkta 2 M HCl çözeltisinde 1 saat, ardından 45 °C sıcaklıkta saf su bulunan başka bir kapta 1 saat durulanmıştır.

Metalleme işlemini başlatmak için 3mg platin (Pt)/cm² ve 1 ml %5 NH₄OH içeren platin kompleks ([Pt(NH₃)₄]Cl₂ XH₂O) çözeltisi hazırlanmış ve membran bu çözelti içerisinde 4 saat kadar bekletilmiştir.

İlk olarak % 5 sodyum borhidrür (NaBH₄) çözeltisi hazırlanır ve her 30 dakika da bir 2 ml olarak tepkime kabına ilave edilmekmiş ve NaBH₄ ilavesi 7 defa tekrarlanmıştır. İlaveler sırasında tepkime kabındaki sıcaklık kademeli olarak 60 °C' ye çıkarılmıştır. Bu işlemler sonrasında 90 dakika kadar daha karıştırılmıştır.

Her bir indirgen madde ilavesinde tepkime kabında gaz çıkışı gözlenmiştir ve indirgenen Pt iyonları siyah bir katman şeklinde membran yüzeyinde birikmeye başlamıştır. İkinci defa indirgen madde ilavesi sonrasında membran yapının bütünlüğü kaybolmuş ve membranda parçalanmalar meydana geldi. Bu parçalanma nedeniyle ikincil kaplama işlemine devam edilememiştir.



Resim 3.1. Pt metali ile kaplanmış membran (Pt-MA-ST/PEG)

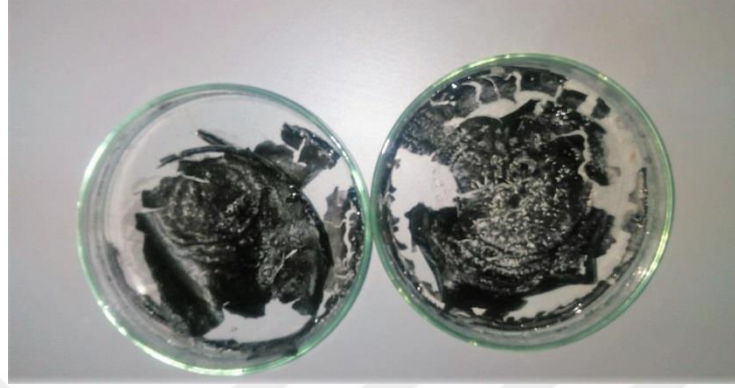
3.2.5.2. Kopolimerin yüzey kaplaması

Membran halde parçalanmış olan olan metalleme deneme sonrasında metalleme işlemi toz haldeki sülfolanmış kopolimere ve AA-ST kopolimerine uygulanmıştır.

Kopolimer 2 gr olarak tartılmış ve bir behere alınarak 2 M HCl ile 1 saat karıştırılmıştır. Süzülen kopolimer 1 saat kadar 45 °C'de saf su ile yıkanıp sonrasında 4 saat boyunca 2 mg/ml Pt içeren çözeltide 45 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Ardından 2 ml % 5'lik NaBH₄ çözeltisi ilave edilmiştir.

Son olarak 3 saat sonunda kopolimer siyah bir çözelti halini almıştır. Kopolimerin bu haliyle tepkime kabından alınamamıştır. Buharlaştırma işlemi yapılmış ve kompozit yapı 45 °C sıcaklıkta saf suda arındırılmıştır. Sonrasında 0.1 M HCl çözeltisinde asidik forma dönüştürmek için 45 dakika bekletilip arındırma işlemi tekrar

uygulanmış ve yapısında bulunan çözücülerin uçurulması için 60 °C etüvde bir gece bekletilmiştir.



Resim 3.2. Toz kopolimerin metal kaplanması (Pt-MA-ST)

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) çalışmaları

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) katı, sıvı veya gazların absorpsiyon, emisyon, fotoiletkenlik veya Raman saçılımının kızılötesi spektrumunu elde etmek için kullanılan bir tekniktir. Hazırlanan kopolimerler ve metal kompozitler FTIR cihazı ile analiz edilmiştir. Spektrumlar $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve oda sıcaklığında elde edilmiştir.

3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) çalışmaları

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), herhangi bir malzemenin ısı kapasitesinin (C_p) sıcaklıkla değişimini inceleyen bir termal analiz yöntemidir. Kütle bilinen bir malzeme ısıtılıp veya soğutulurken C_p değerinin değişimleri ısı akışında değişiklikler olarak izlenir. Bu sayede malzemenin faz değişikliği, erime sıcaklığı, cam geçişi sıcaklığı ve kürlenme gibi geçişler saptanabilir. Hazırlanan örneklerin ısısal analizi için DSC cihazı kullanılmıştır. Yapılan analizler için sıcaklık aralığı $-100/600\text{ °C}$ 'dir.

3.3.3. Termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları

Termogravimetrik Analiz (TGA), bir malzemenin kütlesinin, kontrollü bir atmosferde (gaz akışında) ve kontrollü bir sıcaklık programı altında termal veya zaman fonksiyonu olarak takip edildiği bir tekniktir. TGA tekniği kullanılarak, elde edilen kopolimer ve polimerik metal kompozit malzemelerin sıcaklıkla değişimleri 25-700 °C çalışma aralığında incelenmiştir.

3.3.4. Elementel analiz çalışmaları

Organik veya anorganik maddelerin yapısında bulunan), hidrojen (H), karbon (C), kükürt (S) ve azot (N)'un aynı anda yaklaşık 1000 °C sıcaklıkta yakılarak tayinine yönelik bir tekniktir. Örneklerden 10 mg alınarak analiz edilmiştir.

3.3.5. XRF çalışmaları

Elde edilen kompozit yapı X-ray flouresans spektroskopisi (XRF) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

3.3.6. Elektromekaniksel test çalışmaları

Elde edilen kompozit yapı bir (+) ve (-) kutuplar arasına yerleştirilerek farklı voltaj değerlerinde akımlar verilerek elekteriksel alan altındaki mekaniksel davranışları incelenmiştir.

3.3.7. İletkenlik ölçümleri

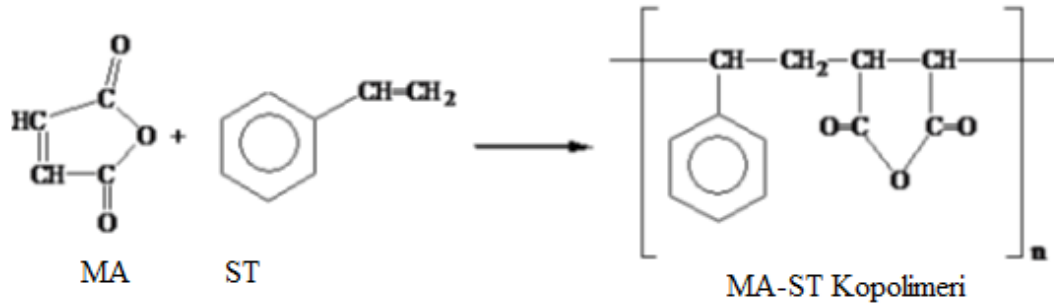
Elde edilen kompozit yapı multimetre cihazı yardımıyla direnç değerleri ölçülerek iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Pt-MA-ST/PEG Eldesi

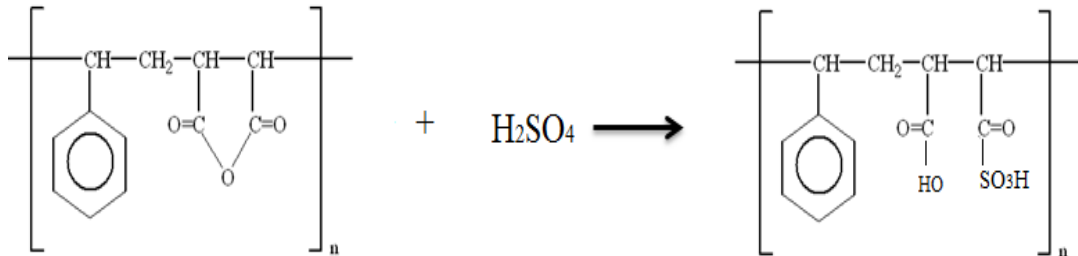
Pt-MA-ST/PEG eldesine sırasıyla MA-ST kopolimer sentezi, kopolimerin sülfolanmasının (S-MA-ST) ardından elde edilen toz malzeme membran PEG ile ortak çözücü içerisinde membran haline getirilmiştir. Membran hale getirilen malzeme platin ile metellenmiştir. Membranların metelleme tepkimelerinde parçalanmasının ardından toz kopolimerlere de metelleme yapılmıştır.

Sentezlenmiş MA-ST kopolimerinin öngörülen yapısı Şekil 4.1’de verilmiştir.



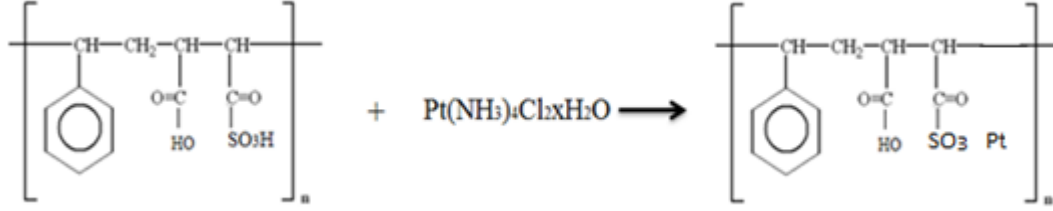
Şekil 4.1. Sentezlenmiş MA-ST kopolimerinin beklenen yapısı

Sentezlenen kopolimer sülfürik asit ile tepkimeye sokularak sülfü (SO₃) gruplarının kopolimere bağlanması sağlanmıştır. Beklenen kimyasal yapı Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. S-MA-ST kopolimerinin beklenen yapısı

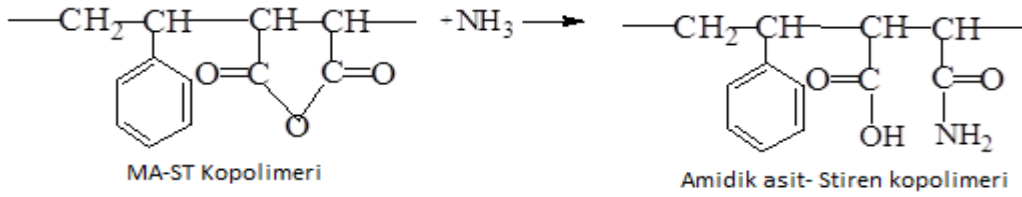
Sülfolanmış olan kopolimerin sülfü gruplarının uç kısmına Pt metalinin bağlanması sağlanmıştır. Beklenen kimyasal yapı Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Platin kompleksi ile kaplama yapılan membranın beklenen yapısı

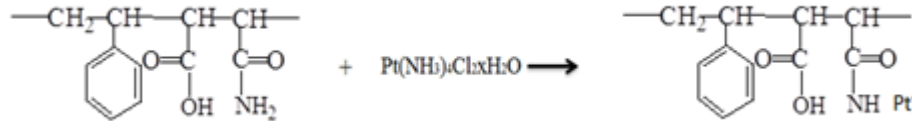
4.2. Pt-AA-ST Eldesi

MA-ST kopolimerinden elde edilen AA-ST kopolimeri de membran hale getirilemediği için toz halde metallenmiştir.



Şekil 4.4. Sentezlenen AA-ST kopolimerinin beklenen yapısı

İndirgeme yöntemi ile AA-ST’nin platin ile kaplanması sağlanmıştır.

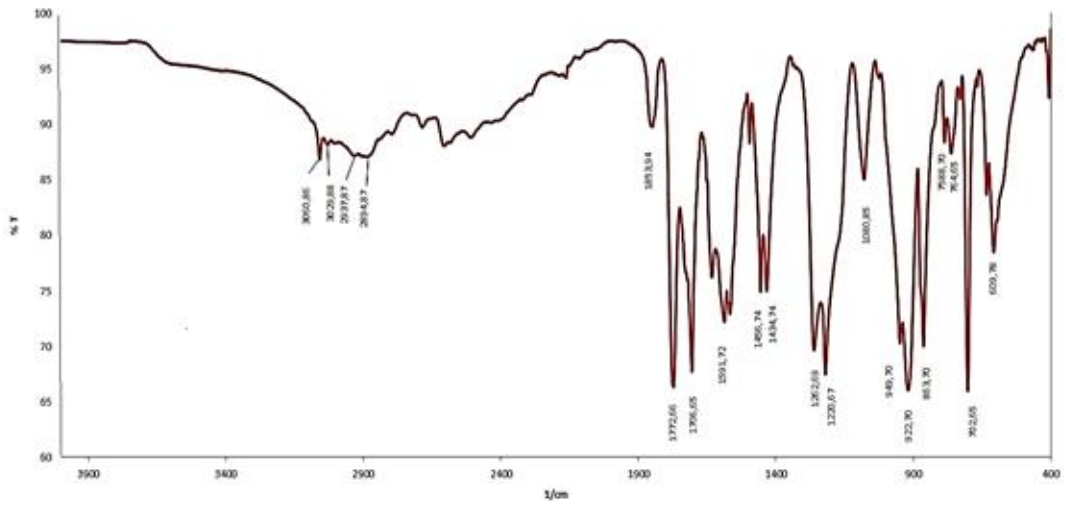


Şekil 4.5. Platin kompleksi ile kaplama yapılan Pt-AA-ST’nin beklenen yapısı

4.3. Karakterizasyon

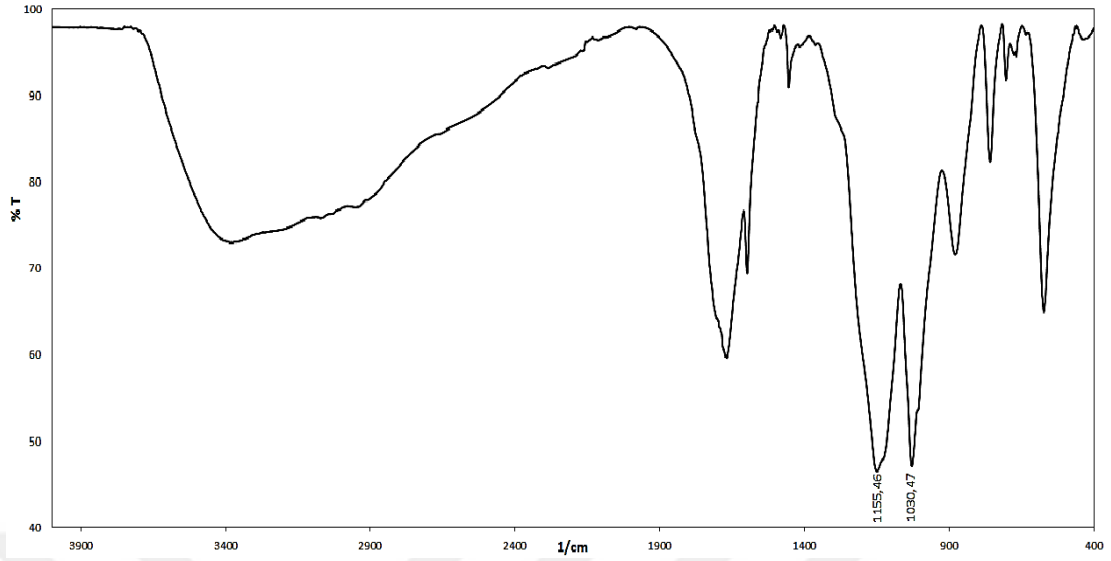
4.3.1. FT-IR analizi

Hazırlanan kopolimer ve metalik kompozitlerin kimyasal yapılarının incelenmesi için FT-IR analizi yapılmıştır. Analiz $4000-400\text{ cm}^{-1}$ spektrum aralığında Zn/Se elmas ATR kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır.



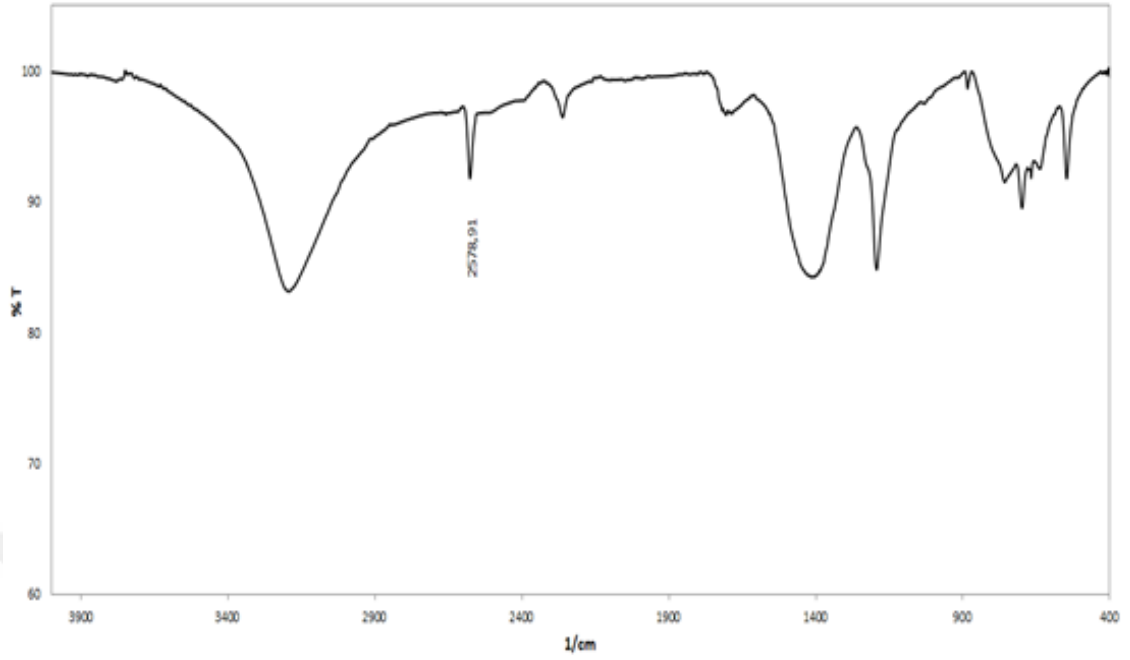
Şekil 4.6. MA-ST kopolimerin $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki FTIR spektrumu

Spektrumlar incelendiğinde 702 cm^{-1} 'de aromatik halka yapısı, 1772 cm^{-1} 'de karbonil grupları (C=O) (Şahin, 2011). $2990-3064\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin alifatik CH_3 ve CH_2 yapılarının, 1853 cm^{-1} 'de anhidrit halkasının; 922 cm^{-1} 'de benzen halkasının varlığını gösteren piklerin olduğu gözlenmiştir (Koçyiğit ve Zengin, 2014).



Şekil 4.7. S-MA-ST kopolimerin 4000-400 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumu

Literatür araştırmasında 1155-1030 cm^{-1} bandındaki piklerin SO_3 gruplarının olduğu düşünülmektedir. (Nasef ve arkadaşlarına göre Sülfonatlı membranda (spektrum C), sırasıyla 1123 ve 1003 cm^{-1} 'de gözlenen emme bantları SO_3 gruplarına atanırken, 1300 ve 1160 cm^{-1} 'de tespit edilen bantlar S=O germe titreşiminden kaynaklanmıştır. Kausar ve arkadaşlarının 2014 yılındaki çalışmalarında ise 1134-1192 cm^{-1} 'de band asimetric SO_2 , 1015-1068 cm^{-1} 'de bantlarının ise simetric SO_2 gerilmesine ait olduğunu tespit etmişlerdir.

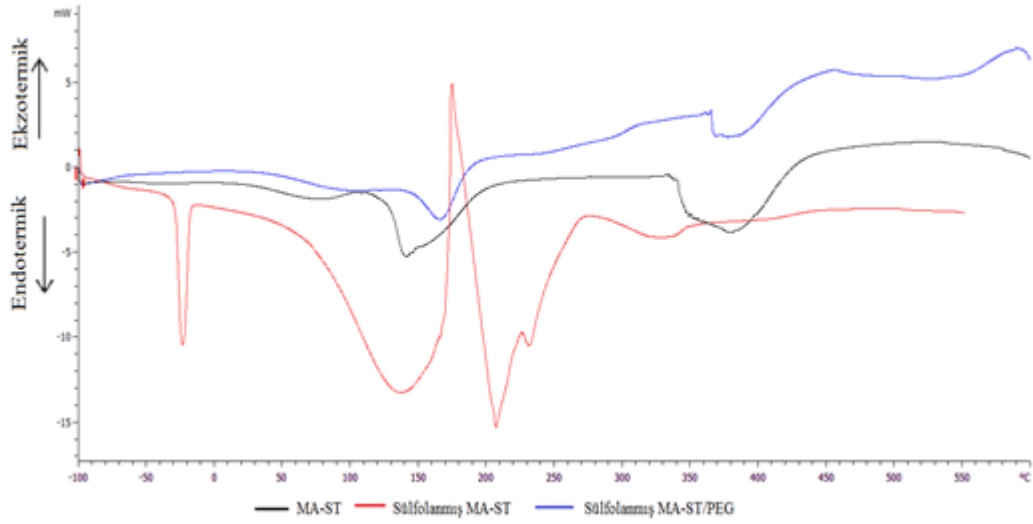


Şekil 4.8. Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer 4000-400 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumu

Pt-S bağının oluştuğu 2578 cm^{-1} pikinin varlığına bağlanmaktadır (George ve ark., 2015). Ayrıca sülfolanmış olan kopolimerin sahip olduğu 1155-1030 cm^{-1} piklerin metalik kompozit eldesiyle kaybolduğu görülmektedir.

4.3.2. DSC analizi

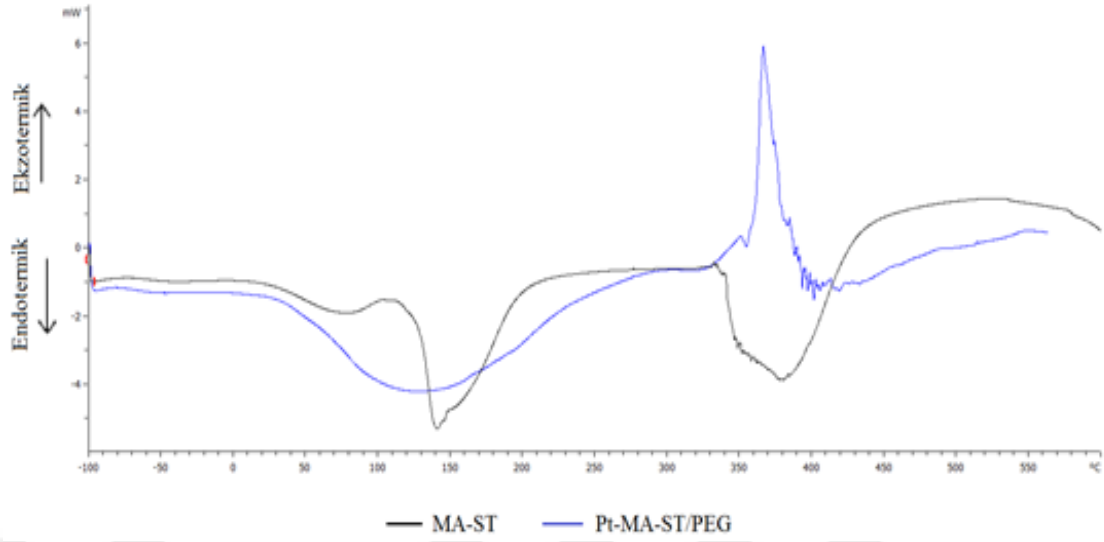
Bu çalışmada elde edilen kopolimer ve kompozit malzemelerin ısısal davranışlarını incelemek üzere DSC cihazında analiz edilmiştir. Azot (N_2) 25ml/dk akış hızında ayarlanan ortamda -100-600 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında 10 C/dakika ısıtma hızında ölçümler yapılarak sentezlenen maddeler incelenmiştir.



Şekil 4.9. MA-ST, S-MA-ST ve Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer DSC eğrileri

MA-ST ve %10 PEG içeren MA-ST kopolimerinin camı geçiş sıcaklıkları 80 °C civarındadır. MA-ST kopolimeri 150 °C'de endotermik pik tepkimeye girmemiş monomerlerin bozunması olarak düşünülmektedir. 350-450 °C sıcaklık aralığında ise bozunma göstermektedir. TGA verileri de incelendiğinde DSC eğrileri ile paralel sonuçlar gözlenmektedir (Şekil 4.9).

Sülfolanmış olan kopolimerin DSC eğrisinde -30 °C civarında endotermik olarak kristal yapıda değişiklik olduğu düşünülmektedir. 170 °C civarında ekzotermik olarak bağ yapısında değişiklikler olduğu, 200 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda yan zincir tepkimelerinin olduğu düşünülmektedir.

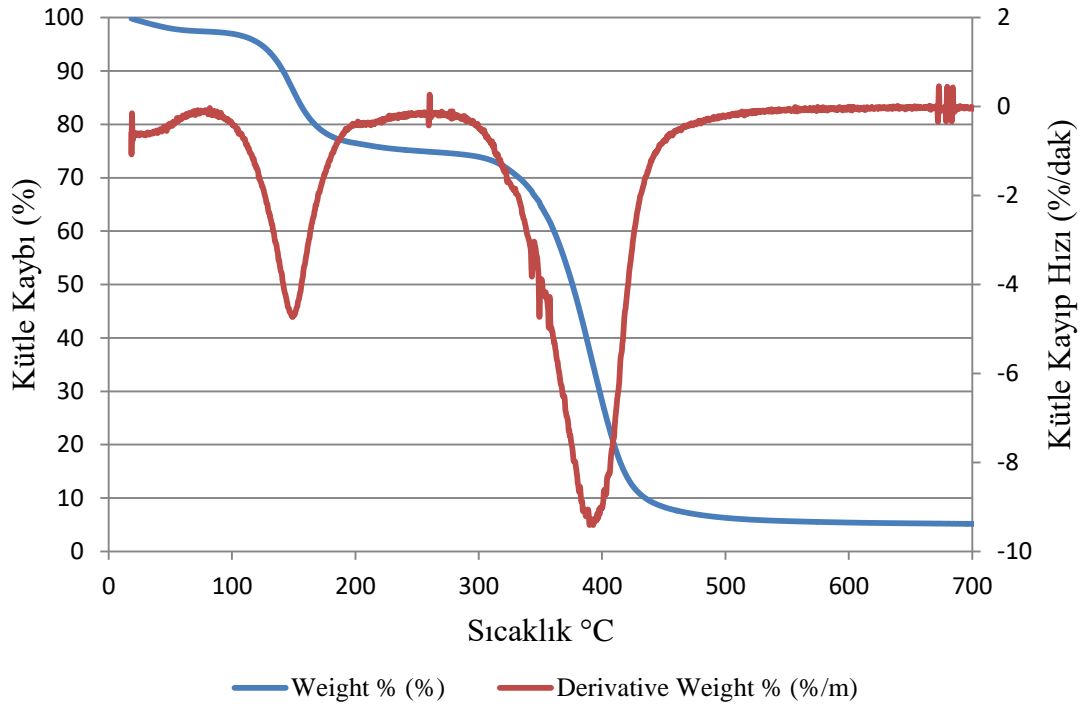


Şekil 4.10. MA-ST kopolimer ve Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer DSC eğrileri

Pt-MA-ST/PEG kompozitinin DSC eğrisine bakıldığında 50-300 °C arasında görülen geniş pik metal kaplama sonrasında camsı geçiş olaylarından kaynaklandığı ve 350-400 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olarak kristallenme olduğu düşünülmektedir.

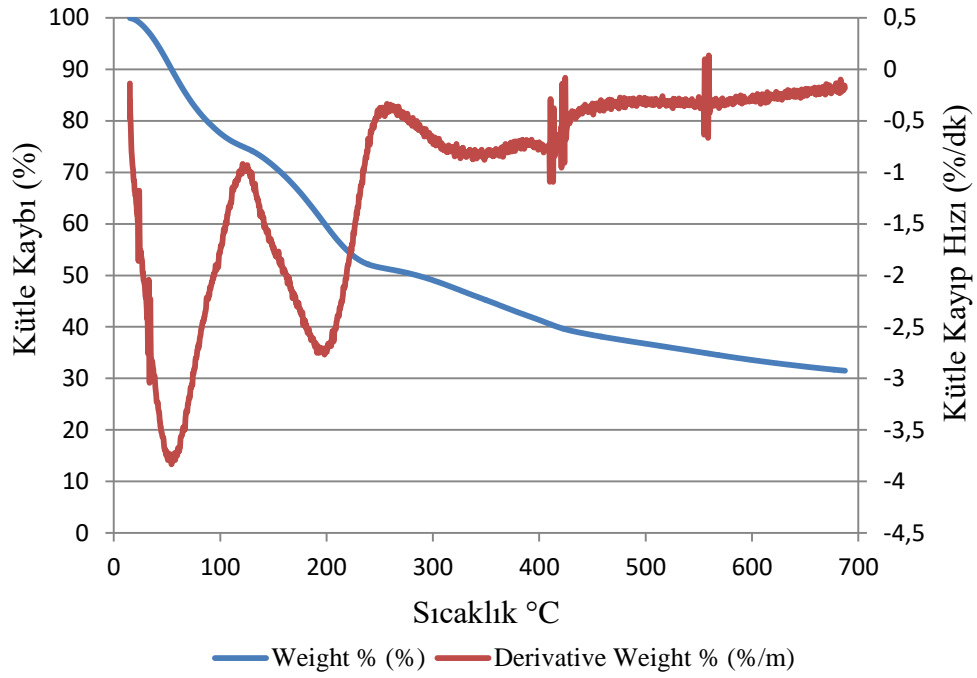
4.3.3. TGA analizi

Bu çalışmada elde edilen kopolimer ve kompozit malzemelerin termal davranışları TGA cihazında analiz edilmiştir. Azot (N₂) ortamında 25-700 °C sıcaklık aralığında 10 C/dakika ısıtma hızında ölçümler yapılarak kayıplar incelenmiştir.



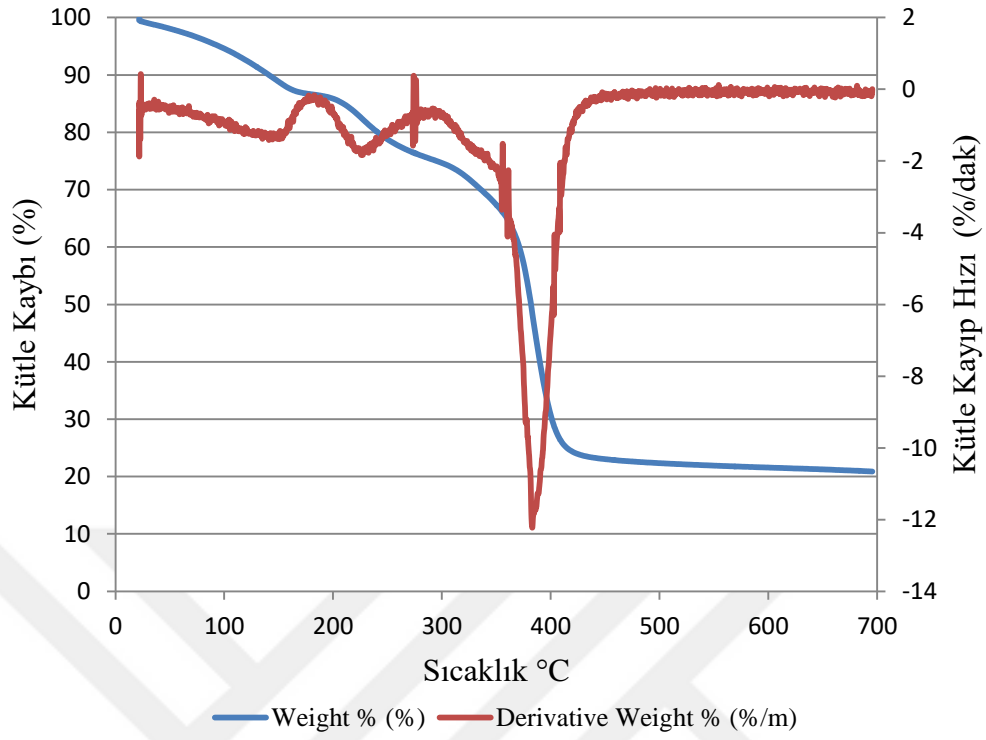
Şekil 4.11. MA-ST kopolimerin TGA ve DTGA eğrisi

MA-ST kopolimerinin TGA ve DTGA eğrilerinin olduğu grafik incelendiğinde iki bozunma bölgesinin olduğu görülmektedir. İlk bozunma bölgesi 150 °C civarlarında olup burada kimyasal yapı içerisinde bulunabilecek olan nem (fiziksel veya kimyasal olarak bağlı H₂O moleküllerinin) ve çeşitli organik safsızlıkların uzaklaştığı ve yan zincir tepkimelerinin olduğu düşünülmektedir. Diğer bir bozunma bölgesi olan 390-400 °C sıcaklık aralığında ise ana zincir yapısının bozunduğu ve polimer zincirlerinin parçalandığı düşünülmektedir.



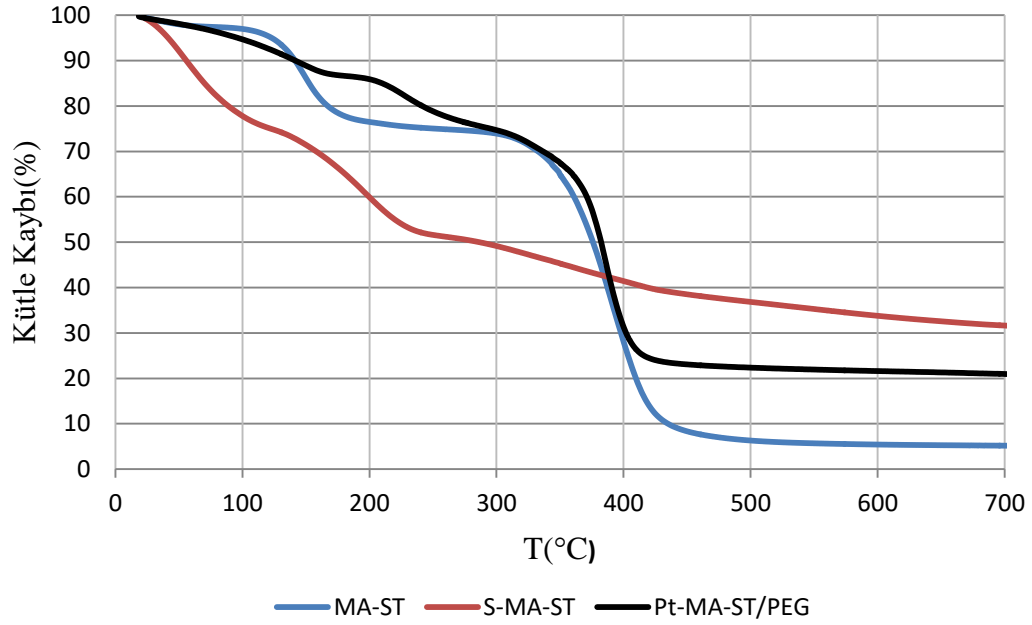
Şekil 4.12. S-MA-ST kopolimerinin TGA ve DTGA eğrisi

Sülfolanmış MA-ST kopolimerinin üç bozunma bölgesi görülmüştür. 50-60 °C sıcaklık aralığındaki bozunma bölgesinde tepkimenin gerçekleştirdiği çözücü ortamından kaynaklanan safsızlıkların kaybolduğu düşünülmektedir. İkinci bozunma bölgesi olan 200 °C civarında dekarboksilasyon veya yan-zincir tepkimelerinin gerçekleştiği 400 °C civarındaki bozunmada ise polimer zincirlerinin parçalandığı düşünülmektedir.



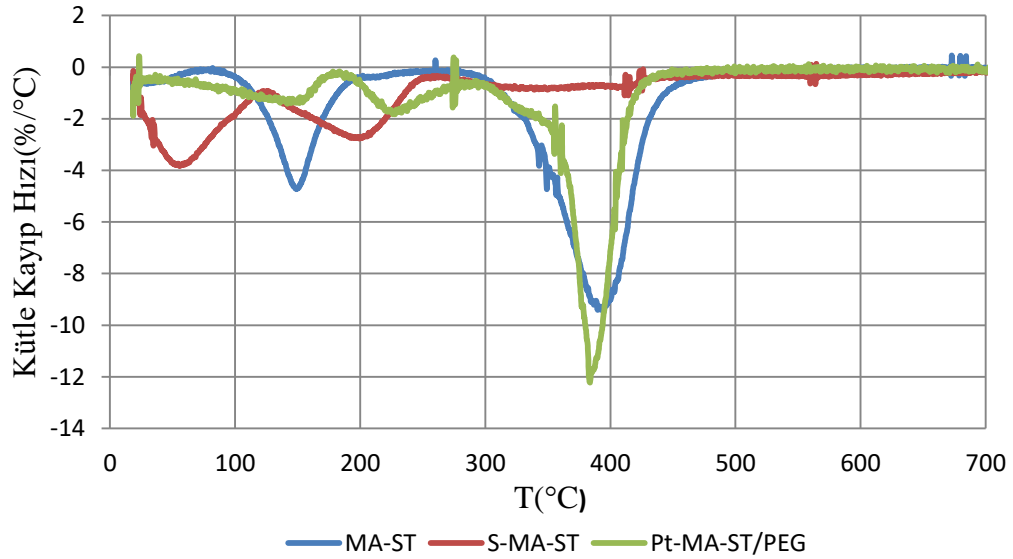
Şekil 4.13. Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompozitin TGA ve DTGA eğrisi

Pt-MA-ST/PEG iyonik kompozitin 140 °C ve 240 °C'lerdeki iki ayrı bozunma bölgesinde nem ve organik uçucuların uzaklaştığı ve yan zincir tepkimelerinin gerçekleştiği ve 400 °C sıcaklıklarda ise polimer zincirlerinin parçalandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.14. Azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında ısıtılan MA-ST, S-MA-ST ve Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer TGA eğrileri

Sentezlenen malzemelerin TGA verileri incelendiğinde en fazla kütle kaybı maleik anhidrit-stiren kopolimerinde görülmüştür.

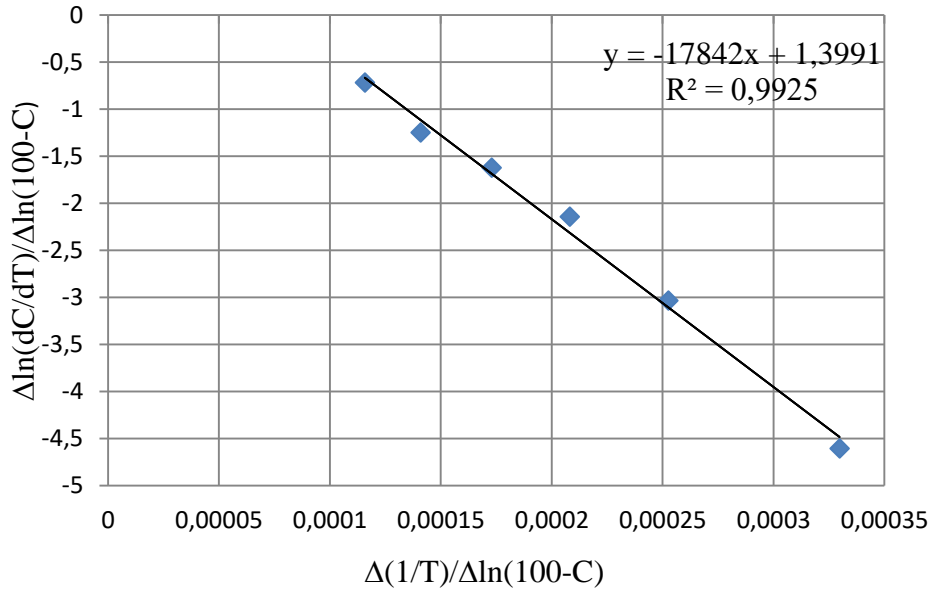


Şekil 4.15. Azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında ısıtılan MA-ST, S-MA-ST ve Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompozitin DTGA eğrileri

Kütle kayıp hızlarına bakıldığında Pt-MA-ST/PEG iyonik kompozit en yüksek kütle kayıp hızına sahiptir.

Ayrıca elde edilen malzemelerin ısısal kararlılıklarının nicel olarak karşılaştırılabilmesi içinde şekillerde verilen termogramların her biri Freeman-Caroll yöntemine göre kinetik analizleri yapılmış ve her bir örneğin ısısal bozunma tepkimelerine ait kinetik parametreleri Şekil 4.14'de verilen örnek grafik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{\Delta \ln \frac{dC}{dt}}{\Delta \ln(1-C)} = n - \frac{E_a}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-C)} \quad (\text{Freeman-Caroll}) \quad (4.1)$$



Şekil 4.16. Freeman-Caroll eşitliğine göre aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Grafiklerden elde edilen doğruların eğiminden E_a/R değerleri bulunmuştur. Bu verilerden aktifleşme enerjisi E_a hesaplanmıştır (Zengin ve ark., 2006). MA-ST, S-MA-ST ve Pt-MA-ST/PEG kompozitinin ısısal kararlılıklarını birbirleri ile nitel olarak kıyaslayabilmek için, bu termogramlardan tepkime başlama sıcaklığı (T_i), yarı ömür sıcaklığı (T_h), maksimum hız sıcaklığı (T_m), tepkime sonlanma sıcaklığı (T_f), maksimum hız (R_m) ve maksimum hızda geriye kalan madde miktarı (C_m) gibi ısısal

analiz kriterleri elde edilmiş ve tüm kinetik parametreler ile birlikte diğer kinetik veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. MA-ST, S-MA-ST ve Pt-MA-ST/PEG iyonik kompozit ısısız analiz ve kinetik parametre değerleri

Örnek Adı	E/kJmol ⁻¹	r	T _i /°C	T _f /°C	T _h /°C	T _m /°C	R _m /mgdk ⁻¹	C _m /%
MA-ST	148,34	0,992	318	440	376	392	9,41	34,89
S-MA-ST	39,37	0,986	256	543	278	351	0,82	45,08
Pt-MA-ST/PEG	274,12	0,981	362	436	371	382	12,23	48,46

Çizelge 4.1’de verilen değerler incelendiğinde Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompozit en yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir. Kopolimerin sülfolanması ile ısısız kararlılık azalmıştır ve aktivasyon enerjisi kopolimere göre daha düşüktür.

4.3.4. Elementel analiz

Elde edilen sülfolanmış kopolimerin elementel analizi aşağıdaki Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elementel analizde kopolimerin karbon (C), hidrojen (H), azot (N), kükürt (S) içeriği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. S-MA-ST kopolimeri elementel analizi

Örnek Adı	% C	% H	%N	%S
S-MA-ST	29,95	5,85	0,10	9,80

Çizelge 4.3. S-MA-ST kopolimerinin teorik bileşenleri

Örnek Adı	% C	% H	%N	%S
S-MA-ST	47,99	4,03	-	10,68

Çizelgeler kıyaslandığında birbirlerine yakın değerler elde edildiği görülmüştür.

4.3.5. XRF analizi

X-Ray floresans cihazı ile elementel olarak analiz yapılmıştır. elde edilen yüksek kırılma özelliği sahip Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompoziti toz hale getirilip XRF cihazında analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompozit XRF cihazı analiz sonucu

Örnek Adı	% PtO ₂	% SO ₃	% Cl
Pt-MA-ST/PEG	15,738	0,892	1,812

Yapılan elementel analize göre kompozit yapı içeriğinde Pt varlığı ve sülfon SO₃ grubunun varlığı görülmüştür. Yapıdaki klor (Cl) iyonlarının varlığı ise kompozit eldesinde kullanılan Pt(NH₃)₄Cl₂.xH₂O kompleksinden ve tepkime sonrasında kompozitin HCl ile muamelesi sonrasındaki kirliliklerden ileri geldiği düşünülmektedir.

Bu analiz incelendiğinde platin oksit formunda analiz edilebilmiştir.

$$\% \text{Pt} = \frac{M_{\text{Pt}}}{M_{\text{PtO}_2}} \times 100 \quad (4.2)$$

Denklem 4.2 kullanılarak platinin elementel olarak PtO₂ içerisindeki miktarı yüzdesel olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{Pt} = \frac{195.08}{227.08} \times 100 = 85.908$$

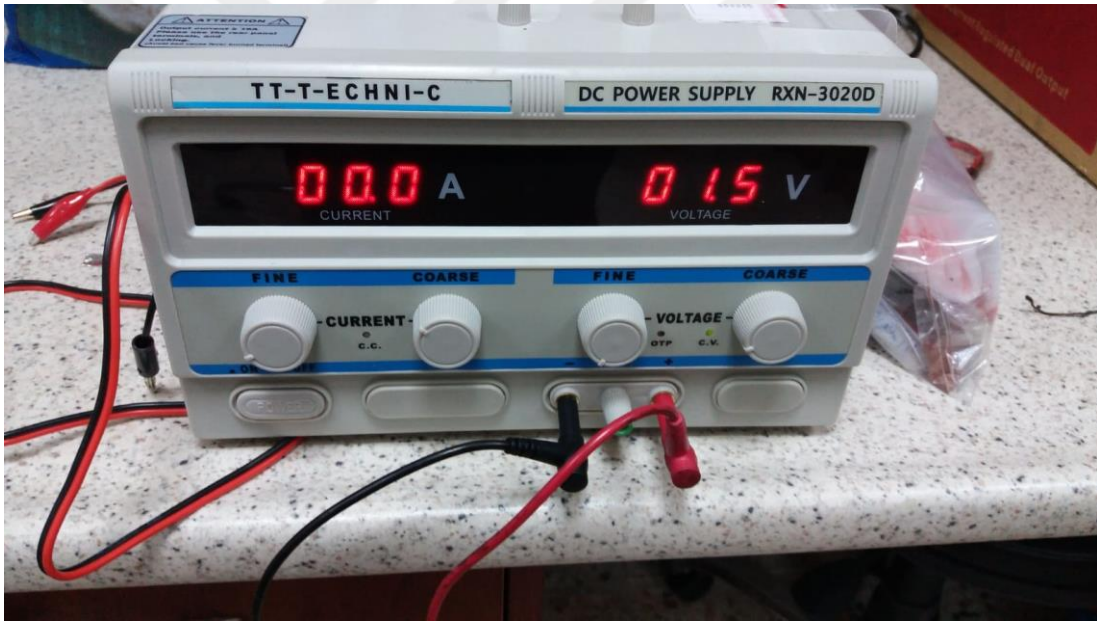
Eşitlik 4.1 kullanılarak elde edilen % Pt metal değeri ile analizdeki değer çarpıldığında kompozitin Pt metali değeri %13,52 olarak hesaplanır.

Çizelge 4.5. Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompozit XRF cihazı elementel analizi

Örnek Adı	% Pt	% SO ₃	% Cl
Pt-MA-ST/PEG	13,52	0,892	1,812

4.3.6. Elektromekaniksel test

Elde edilen metalik kompozit yapısı Resim 4.1’de görülen güç kaynağı yardımıyla elektriksel testlere tabi tutulmuştur. Çeşitli zaman aralıklarında ve çeşitli voltaj değerlerinde verilen elektrik ile kompozit yapının elektriksel alan içerisindeki hareketi gözlenmiştir.



Resim 4.1. Elektromekaniksel testlerde kullanılan güç kaynağı

Elde ettiğimiz metal kompozitlerin 1-10 V arasındaki elektriksel alan içerisinde herhangi bir hareketi gözlenmemiştir. Kompozitin elektrik alan içerisinde hareketinin olmaması membran yapının elde edilememesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

4.3.7. İletkenlik testleri

Elde ettiğimiz metal kompozitler iletkenlik ölçümü için UNI-T UT801 marka multimetre cihazına bağlanarak direnç ölçümleri yapılmıştır. 4 farklı deneme yapılarak iletkenlik testleri yapılmıştır.



Resim 4.2. Pt-MA-ST/PEG kompozitin iletkenlik ölçümü

- MA-ST-Pt kompoziti toz halde 2,1 cm çapında ve 1 mm kalınlığında bir kalıba dökülerek iki prob arasına yerleştirildi ve direnç değeri ölçülmeye çalışılmıştır. Kompozitin toz olması ve tanecikler arası boşlukları nedeniyle direnç ölçümü yapılamadığı düşünülmektedir.
- MA-ST-Pt kompoziti bütadien ile dispersiyon olarak karıştırıldı ve ısıtmalı bir preste 150 °C sıcaklıkta 10 dakika preslenerek 2,1 cm çap ve 4,95 mm kalınlıkta elde edilmiştir. Sonrasında kompozit malzeme problar arasına yerleştirilip iletkenlik ölçümü yapıldı ve direnç değeri ölçülemedi. Hazırlanan kompozitin içerisinde tanecikler arası boşlukların olduğu ve bu nedenle direnç değerlerinin ölçülemediği düşünülmektedir.

- %10 PEG içeren daha önceden yüzey kaplaması yapmayı başardığımız kırılğan Pt-MA-ST/PEG kompozit 2,1 cm çap ve yaklaşık 1 mm kalınlıkta proba yerleştirilmiş ve 598 Ω direnç ölçülmüştür.
- Son olarak ise sentez çalışmalarında kopolimerimizi membran hale getirmek için denediğimiz maleimid-stiren-platin (AA-ST-Pt) kompoziti yine 1 cm çap ve 1 mm kalınlık şeklinde problemler arasına yerleştirerek ölçüm yapılmış ve 1.297 Ω direnç ölçülmüştür.

Yapılan bu ölçümler sonucunda elde ettiğimiz polimerik kompozitin iletkenlik kazandığı görülmüştür.

Çizelge 4.6. Pt-MA-ST/PEG iyonik polimer kompozit direnç değerleri

Kompozit	Ölçüm Değeri (Ω)
MA-ST-Pt Kompozit	Direnç değeri ölçülememiştir.
MA-ST-Pt/ Bütadien	Direnç değeri ölçülememiştir.
Pt-MA-ST/PEG	598
Pt-AA-ST	1297

Pt-MA-ST/PEG kompozitinin öz iletkenlik değerinin hesaplanması;

$$\rho = \frac{A \cdot R}{l} \quad (4.3)$$

Öz direncin (ρ) hesaplanmasında hazırlanan malzemelerin kesit alanı (A) ve kalınlıkları (l) kullanılmıştır.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.4)$$

Öz iletkenlik (σ) değeri öz direnç değeri kullanılarak hesaplanmıştır.

Eşitlik 4.2 kullanılarak öz direnç;

$$\rho = \frac{3,462 * 10^{-6} * 598}{10^{-2}} = 0,207 \Omega. m$$

Eşitlik 4.3 kullanılarak öz iletkenlik;

$$\sigma = \frac{1}{0,207} = 4,831 \text{ Simens}/m$$

Pt-AA-ST kompozitinin öz iletkenlik değerinin hesaplanması;

Eşitlik 4.2 kullanılarak öz direnç;

$$\rho = \frac{7,85 * 10^{-7} * 1297}{10^{-2}} = 0,102 \Omega. m$$

Eşitlik 4.3 kullanılarak öz iletkenlik;

$$\sigma = \frac{1}{0,102} = 9,804 \text{ Simens}/m$$

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İyonik polimer metal kompozit uygulamaları dünya üzerinde genel olarak nafion bazlı iyonik polimerler ile yapılmaktadır. Fakat, pahalı olması ve sınırlı kalınlık seçeneklerine sahip oluşu Nafion'a olan talebi azaltmaktadır. Nafiona alternatif olması amacıyla bu çalışmada iyonik polimer temeli olarak MA-ST kopolimeri seçilmiştir. Bunun nedeni, stiren birimleri sülfolamaya, maleik anhidrit birimleri karboksilleme veya daha ileri aşamalarda ise, amidleşme ile yeni fonksiyonelleşme imkanları sunmasıdır. Bu çalışmada bu olanaklar kullanılarak iletken ve mümkünse elektromekanik özelliklere sahip olan İPMK lerden oluşan akıllı malzeme elde etmektir. Bu çalışmada Nafion çalışmalarına benzer şekilde sülfö grupları üzerinden kopolimerler metallenmiş ve gerekli karakterizasyonlar yapılmıştır.

MA-ST kopolimeri sentezlendikten sonra sülfölama yapılarak kopolimere iyonik özellik katılmıştır. Sonrasında kopolimer üzerinde bulunan sülfö gruplarına Pt metalinin bağlanması sağlanmıştır. MA-ST kopolimeri elektromekanik ölçümlere uygun film haline getirilemediği için platinize edilme işlemleri iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kopolimer direkt olarak, ikinci yöntemde ise %10 PEG ile karıştırılarak film haline getirilmiş platinize edilmiştir. Direkt metallenen kopolimer polibütadien ile elektromekaniksel özelliklerinin incelenmesi için dispersiyon halinde karıştırılıp 3500 psi basınçta 150 °C'de pres uygulanarak levha haline getirilmiştir. Diğer bir çalışmada ise MA-ST kopolimeri NH₃ ile amidik asit hale getirilip platinize edilmiştir. Elde edilen AA-ST kopolimeri yapışkan bir yapıda olduğu için film haline getirilememiştir.

Pt-MA-ST/PEG, polibütadien ile levha haline getirilen Pt-MA-ST ve Pt-AA-ST kompozitlerinin elektromekanik özellikleri incelendiğinde; çeşitli voltaj değerlerinde uygulanan elektriksel alan içerisinde kompozitlerin mekanik bükülme ve hareket etme özelliklerinin olmadığı tespit edilmiştir.

Pt-MA-ST/PEG iyonik metal kompoziti FT-IR, XRF ve elementel analiz cihazları yardımıyla kimyasal olarak karakterize edilmiştir. Platin indirgememesinin tamamen

gerçekleşip gerçekleşmediği tespit edilememektedir. İndirgenen platin iyonlarının kopolimer ile yüzey kaplaması yaptığı düşünülmektedir.

Pt-MA-ST/PEG iyonik metal kompozitin termal davranışları TGA ile belirlenmiştir. Üç bozunma bölgesine sahip olduğu 140 ve 240 °C' deki bölgelerde yapısında bulunan çeşitli uçucuların uzaklaştığı yan-zincir tepkimelerinin gerçekleştiği ve 400 °C' de ise polimer zincirlerinin parçalandığı düşünülmektedir.

Pt-MA-ST/PEG, polibütadien ile levha haline getirilen Pt-MA-ST ve Pt-AA-ST kompozitlerinin iletkenlik özellikleri incelendiğinde; Pt-MA-ST/PEG için öziletkenlik 4,831 simens/m öz direnci 0,207 $\Omega.m$, Pt-AA-ST için öz iletkenlik 9,804 simens/m, öz direnci ise 0,102 $\Omega.m$ olarak hesaplanmıştır. Polibütadien ile levha haline getirilen Pt-MA-ST kompozitinin ise iletkenlik değerleri ölçülemediği. Bu verilere göre elde edilen kompozitler iletkenlik kazanmıştır.

Sentezlenen Pt-MA-ST/PEG kompoziti iletkenlik kazanmıştır. MA-ST kopolimerinin platinlenmesi sonucunda Nafion gibi elektromekanik özellikler göstermemesine rağmen iletken polimer kompozitler için uygun bir dolgu malzemesi olduğu ortaya çıkmıştır. Çalışmaların devamı olarak elde edilen metallenmiş MA-ST kopolimerin çeşitli elastomer ve polimerler için iletken dolgu maddesi olarak kullanılması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Andolfatto, F., Millet, P., Durand, R., (1995). Preparation of solid polymer electrolyte composites: investigation of the ion exchange process," J. Appl. Electrochem., v. 25, no. 3, pp. 227-232.
- Ayre, M., (2004). Biomimicry – A Review. European Space Agency, Work Package Report.
- Bar-Cohen Y., (2001). Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles (Reality, Potential, and Challenges). SPIE Press, Bellingham, Washington, USA.
- Bar-Cohen, Y., (2003). Actuation of biologically inspired intelligent robotics using artificial muscles. Industrial Robot: An International Journal, 30(4):331–337.
- Bar-Cohen, Y., (2004) Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges, Bar-Cohen, Y., Second Edition P(15-38), PM136, SPIE Press Book.
- Bar-Cohen, Y. (2005). Worldwide-Electroactive Polymers (Artificial Muscles) Newsletter.
- Bar-Cohen, Y. (2006). Biomimetics: Biologically Inspired Technologies. New York: Taylor & Francis.
- Bar-Cohen, Y., Xue, T., Shahinpoor, M., Simpson, J. ve Smith, J., (1998). Robotics 98: The 3rd Conference and Exposition/Demonstration on Robotics for Challenging Environments Sponsored by American Society of Civil Engineers April 26-30, Albuquerque, New Mexico.
- Bar-Cohen, Y., Breazeal, C., (2003). Biologically inspired intelligent robotics. Proceedings of SPIE International Symposium on Smart Structures and Materials, EAPAD.
- Bar-Cohen, Y., ve Zhang, Q., (2008). Electroactive Polymer Actuators and Sensors, MRS Bulletin, 33, 3, 173-181.
- Chong, K., Flatau, A.B., (2002). Dynamic smart material and structural systems. Engineering Structures , 24, 261-270.
- Courty, S., Mine, J., Tajbakhsh, A. R., Terentjev, E. M., (2003). Nematic elastomers with aligned carbon nanotubes: New electromechanical actuators. Europhysics Letters, 64(5): 654–660.

- Çilingir, H.D., (2008). "Equivalent" Material Properties for Designing Ionic Polymer Metal Composite Actuators by Equivalent Bimorph Beam Theory Master Thesis, Sabancı Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, İstanbul.
- Fang, B., Ju, M. ve Lin, C.K, (2007). A new approach to develop ionic polymer metal composites (IPMC) actuator: Fabrication and control for active catheter systems, *Sensors and Actuators A: Physical*, 137, 2, 321-329.
- Fang, B., Lin, C.K., ve Ju, M. (2010). Development of sensing/actuating ionic polymer-metal composite (IPMC) for active guide-wire system. *Sensors and Actuators A: Physical*, 158, 1-9.
- George, A., Asha, K.S., Reber, A.C., Biltek, S.R., Pedicini, A.F., Sen, A., Khanna S.N., Mandal, S. (2015). Atom precise platinum-thiol crowns. *7(46):19448-52*.
- Gurunathan, K., Murugan, A.V., Marimuthu, R., Mulik, U.P., Amalnerkar, D.P., (1999). Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61:173–191.
- Harrison, J.S., Su, J. ve Clair T.S., (2000). Novel polymeric elastomers for actuation. *Proceedings of IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics*, 2:811–819.
- Hitachi, 1983. "Formation of an electrode film on an ion-exchanging membrane"(Hitachi Shipbuilding and Engineering Co., Ltd., Japan), JP Patent: 58,185,790.
- Karahan, B.B., (2012). Ionic Polymer Metal Composites (IPMCs) Based On Radiation Grafted Polystyrenesulfonicacid onto Poly(Ethylene Altetrafluoroethylene) (ETFE-g-PSSA) Master Thesis, Sabancı University, İstanbul.
- Karakuş, G., (2011). Bazı Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Antineoplastik Ajanlarla Türevlendirilmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı, Sivas.
- Kausar A., (2014). Fabrication and Characteristics of Poly(benzimidazole/fluoro/ether/siloxane/amide)/Sulfonated Polystyrene/Silica Nanoparticle-Based Proton Exchange Membranes Doped With Phosphoric Acid. Islamabad Pakistan
- Kim, K.J., Shahinpoor, M., (2002) Development of three dimensional ionic polymer-metal composites as artificial muscles, *Polymer*, 43(3):797–802.

- Kingsley, D. A., Quinn, R. D., Ritzmann, R. E., (2003). A cockroach inspired robot with artificial muscles. International Symposium on Adaptive Motion of Animals and Machines (AMAM), Kyoto, Japan.
- Koçyiğit Ü.M., Zengin H.B., (2014). Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin Ester ve Karboksilat Tuz Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Cumhuriyet Üniversitesi.
- Kofod, G., (2001) Dielectric Elastomer Actuators. Dissertation, The Technical University of Denmark.
- Kordesch, K. V., Simader, G. R., (1995) Environmental impact of fuel cell technology, Chem. Re v., v. 95, no. 1, pp. 191-207.
- Langer, R., Peppas, N.A. (2003). Advances in Biomaterials, Drug Delivery and Bionanotechnology, AIChE Journal, 49, 2990-3006.
- Lee, S., (2006). Modeling of an IPMC Actuator-driven Zero-Net Mass-Flux Pump for Flow Control, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 17, 6, 533-541.
- Lee, S. ve Kim, K.J., (2006). Design of IPMC actuator-driven valve-less micropump and its flow rate estimation at low Reynolds numbers, Smart Materials and Structures, 15,4, 1103-1109.
- Lee, S., Kim, K.J., Park, H.C., (2006). Modeling of an IPMC Actuator-driven Zero-Net-Mass- Flux Pump for Flow Control. Journal of Intelligent Material Systems and Structures 17;533.
- Levine, C.A., ve Prevost, A.L., (1968). (Dow Chemical Co.), "Metal plating permselective membranes," FR Patent: 1,536,414.
- Lide, D.R. (1992). Handbook of Chemistry and Physics 72nd Edition, CRC Press, USA, s. 2302.
- Madden, J. D. W., Vandesteeg, A. N. P. Anquetil, A., Madden, P. G. A., Takshi, A., Pytel, R. Z., Lafontaine, S. R., Wieringa, P. A., Hunter, I. W., (2004). Artificial muscle technology: Physical principles and naval prospects. IEEE
- Majsztzik, P.W., (2008). Mechanical and Transport Properties of Nafion® for PEM Fuel Cells; Temperature and Hydration Effects. Phd. Thesis. Princeton University, Department of Chemistry. U.S.A.
- Mauritz, K.A., ve Moore, R.B., (2004). State of Understanding of Nafion. Chemical Reviews , 104 (10).

- Millet, P., Pineri, M., Durand, R., (1983). New solid polymer electrolyte composites for water electrolysis, *J. Appl. Electrochem.*, v. 19, no. 2, 1989, pp. 162-166.
- Mojarrad, M., Shahinpoor, M., (1996). Ion exchange membrane-platinum composites as electrically controllable artificial muscles, *Third International Conference on Intelligent Materials*, SPIE Proc. Vol. 2779, pp. 1012-1017.
- Nasef M. M., Saidi H., Ujang Z., Dahlan K. Z. M., (2010) Removal of metal ions from aqueous solutions using crosslinked polyethylene- Graft – polystyrene sulfonic acid adsorbent prepared by Radiation Grafting.
- Nemat-Nasser, S. ve Wu, Y., (2003). Comparative experimental study of ionic polymer–metal composites with different backbone ionomers and in various cation forms, *Journal of Applied Physics*, 93(9), 5255-5267.
- Nemat-Nasser, S. ve Zamani, S., (2006). Modeling of electrochemomechanical response of ionic polymer-metal composites with various solvents, *Journal of Applied Physics*, 100 (6), 064310.
- Nemat-Nasser, S., (2002). Micromechanics of Actuation of Ionic Polymer-metal Composites,” *J. Appl. Phys.*, v. 92, no. 5, pp. 2899-2915.
- Nemat-Nasser, S., ve Wu, Y., (2003a). Comparative Experimental Study of Nafion and Flemion Based Ionic Polymer-metal Composites (IPMC). *J. Appl. Phys.*, v. 93, no. 9, pp. 5255-5267.
- Nemat-Nasser, S., ve Zamani, S., (2003). Experimental Study of Nafion and Flemion Based Ionic Polymer Metal Composites (IPMC’s) with Ethylene Glycol as Solvent. *Proceedings of SPIE*, 5051, pp.233-244.
- Oguro, K., Kawami, Y., Takenaka, H., (1992). An actuator element of polyelectrolyte gel membrane-electrode composite. *Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho*, 43, no. 1, pp. 21-24.
- Oguru, K., Kawami, Y. ve Takenaka, H. (1992). Bending of an ionconducting polymer film-electrode composite by an electric stimulus at low voltage. *Trans. Journal of Micromachine Society* , 5, 27-30.
- Postnote. (2008). *Smart Materials and Systems*. London: Parliament Office of Science and Technology. Number; 299. <https://www.parliament.uk/documents/post/postpn299.pdf>
- Rzaev, Z.M.O. (1984). *Polymers and copolymers of maleic anhydride*. Elm, Baku
- Sadeghipour, K., Salomon, R. ve Neogi, S. (1992). Development of A Novel Electrochemically Active Membrane and ‘Smart’ Material Based Vibration Sensor/Damper. *Smart Materials and Structures* , 1, 172-179.

- Sakai, T., Takenaka, H., and Torikai, E., (1985a). "Metal-containing ion exchange membranes for gas separation," (Agency of Industrial Sciences and Technology, Japan), JP Patent: 60,135,434.
- Sakai, T., Takenaka, H., Wakabayashi, N., Kawami, Y., and Torikai, E., (1985b) "Preparation of Nafion-metal fine particle composite membranes," Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho, v. 36, no. 1, pp. 10-16.
- Sanmathi, C.S., Prasannakumar, S., Sherigara, B.S., (2004). Terpolymerization of 2-Ethoxy Ethymethacrylate, Styrene and Maleic Anhydride : Determination of the Reactivity Ratios, Bull. Material Science, Vol: 27, 243 249 s.
- Shahinpoor, M., Kim, K.J., (2002) A novel physically-loaded and interlocked electrode developed for ionic polymer-metal composites (IPMCs), Sensors and Actuator: A. Physical, 96:125–132.
- Shahinpoor, M., ve Kim, K.J. (2001). Ionic polymer–metal composites: I. Fundamentals. Smart Mater. Struct. , 10, 819-833.
- Shahinpoor, M., ve Kim, K.J., (2000). The effect of surface-electrode resistance on the performance of ionic polymer–metal composites (IPMC) artificial muscles Smart Mater. Struct. 9. 543–51.
- Shahinpoor, M., ve Mojarrad, M., (2000). Soft actuators and artificial muscles. US Patent Specification 6 109 852.
- Şahin, F., (2011). Sülfolanmış Maleik Anhidrit-stiren Ardışık Kopolimer Membranın Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi Performansının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı. Çorum.
- Tanaka, T., Nishio, I., Sun S.T., Ueno-Nishio, S., (1982) Collapse of gels in an electric field. Science, 218:467–469.
- Tiwari, R. ve Kim, K.J., (2010). Disc-shaped ionic polymer metal composites for use in mechano-electrical applications, Smart Materials and Structures, 19, 6, 065016.
- Zengin, H.B., (1999). Bazı Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Değişik Amid ve İmid Türevlerinin Sentezi ve Isısal Bozunması. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı, Sivas.
- Zengin, H.B., Basan, S., Ekberov, O.H., (2005). Maleik Anhidrit-Stiren Kopolimerlerinin Amid ve İmid Türevlerinin Sentezi ve Isısal Davranışları. Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 26, Sayı 2.

Zhang, Q.M., Bharti, V., Zhao, X., (1998). Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoridetrifluoroethylene) copolymer. *Science*, 280:2101–2104.

Zrínyi, M., (2000). Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields. *Colloid & Polymer Science*, 278(2):98–103.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

SOYADI, Adı : ŞAHİN, Ömer
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 19.07.1987-Çorum
Medeni hali : Evli
Telefon : 0(535)5832524
E-posta : omersh.n.ce@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	İstanbul Üniversitesi	2012
Lise	Çorum Fatih Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-2013	Akkim Yapı Kimyasalları A.Ş.	Ar-Ge Mühendisi
2014-2016	Ekmekçioğulları Metal Kim. San	Mesul Müdür
2016-	Abdulkadir Özcan Oto. Las. San.	Üretim Şefi

Yabancı Dil

İngilizce