POLİİNDOL/POLİETİLEN KOMPOZİTİN ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MEHMET MAKULOĞULLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ KİMYA

GAZİ ÜNİVERİSTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞUBAT 2009

Mehmet MAKULOĞULLARI tarafından hazırlanan Poliindol/Polietilen Kompozitin Elektroreolojik Özelliklerinin İncelenmesi adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK.....Tez Danışmanı, Fizikokimya Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL......Fizikokimya, Gazi Üniversitesi.....Yrd. Doç. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK.....Fizikokimya, Gazi Üniversitesi....Doç. Dr. Meral KARAKIŞLA....Fizikokimya, Ankara Üniversitesi....

Tarih: 06/02/2009

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Mehmet MAKULOĞULLARI

POLİİNDOL/POLİETİLEN KOMPOZİTİN ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Mehmet MAKULOĞULLARI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ Şubat 2009

ÖZET

çalışmada, 5 farklı bileşime sahip Poliindol/Polietilen (PIN/PE) Bu kompozitlerin silikon yağı icerisinde hazırlanan süspansiyonlarının elektroreolojik (ER) özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirildi, elde edilen sonuçlar homopoliindol (PIN) ile karşılaştırıldı. Dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemi ile kompozitlerin tanecik büyüklükleri tespit edildi. PIN/PE kompozitlerin silikon yağı içerisinde çeşitli hacim kesirlerinde ($\phi = \%5 - \%25$) süspansiyonları hazırlandı, çökelme karalılıkları tespit edildi, DC elektrik alan kuvveti altında akış süreleri belirlendi ve süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine tanecik hacim kesri, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, frekans ve sıcaklığın etkileri araştırıldı. Ayrıca kompozit malzemelerin oluşturduğu süspansiyonlara sürünme testleri uygulandı ve tersinir viskoelastik deformasyon gösterdiği tespit edildi. Kompozitler için en uygun çalışma koşulları $\phi = \%25$ hacim kesri, $\dot{\gamma} = 0.2$ s⁻¹ kayma hızı, T = 25°C sıcaklık ve kompozit bileşimi olarak da %89 PIN içeren PIN/PE kompoziti (K5 kodlu) belirlendi.

Bilim Kodu	: 201.1.117
Anahtar Kelimeler	: Polindol, polindol/polietilen, iletken kompozitler elektroreolojik akışkanlar
Sayfa Adedi	: 91
Tez Yöneticisi	: Yrd. Doç. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

INVESTIGATION OF ELECTRORHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYINDOLE/POLYETHYLENE COMPOSITE

(M.Sc. Thesis)

Mehmet MAKULOĞULLARI

GAZİ UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY February 2009

ABSTRACT

In this electrorheological (ER) properties conducting study, of polyindole/polyethylene (PIN/PE) composites having five different compositions were investigated and results obtained are compared with homopolyindole (PIN). The particle sizes of the composites were determined by dynamic light scattering method. Conductivities of these composites were measured and dielectric properties were determined. Suspensions of PIN/PE composites were prepared in a silicone oil (SO), at several volume fractions ($\phi = 5-25\%$) and their sedimentation stabilities were determined. Then the effects of dispersed particle volume fraction, shear rate, external electric field strength, frequency and temperature onto ER activities of suspensions were investigated. The flow times of these suspensions at various DC electric field strengths were measured. Further, creep tests were applied to the composite suspensions and reversible viscoelastic deformations observed. The most suitable working conditions for the composites were determined to be $\phi = 25\%$ volume fraction, $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}$ shear rate, $T = 25^{\circ}C$ temperature. The best ER results were obtained with the composite coded K5 (containing 89% PIN, 11% PE).

Science Code	: 201.1.117
Key Words	: Polyindole, polyindole/polyethylene, conducting composites,
	electrorheological fluids
Page Number	:91
Supervisor	: Assist. Prof. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli Hocam Yrd. Doç. Hayrettin TÜMTÜRK' e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL ve Doç. Dr. Bekir SARI' ya da teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımda, reolojik ölçümlerde yardımcı olan Özlem EROL' a, tanecik boyutu ölçümlerinde Doç. Dr. İbrahim USLAN' a ve gerekli analizler için yardımlarından dolayı kimya bölümü uzmanlarına ve kimya bölümüne teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam süresince bana her türlü yardımda bulunan çalışma arkadaşlarıma ve en önemlisi de hayatta en değerli varlığım olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
ABSTRACT
TEŞEKKÜR vii
İÇİNDEKİLER viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii
SİMGELER VE KISALTMALARxv
1. GİRİŞ1
2. GENEL BİLGİLER
2.1. Kompozit Nedir?
2.1.1. Kompozit malzemelerin genel özellikleri4
2.1.2. Kompozit malzemelerin genel avantajları5
2.1.3. Kompozit malzemelerin genel dezavantajları5
2.2. İletken Polimerlerin Tarihçesi6
2.3. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması7
2.4. Poliindol
2.4.1. Poliindol sentezi9
2.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları10
2.6. PE ve Özellikleri10
3. ELEKTROREOLOJİ
3.1. Reoloji
3.2. Polimerlerin Reolojik Özellikleri14

3.3. Elektroreolojik Süspansiyonlar	16
3.4. Çözelti, Kolloidler ve Süspansiyonlar Arasındaki Farklar	17
3.5. Kolloidal Kararlılık	17
3.6. Sıvı İçerisinde Asılı Duran Taneciklere Etki Eden Kuvvetler	18
3.7. Elektroreoloji Olayı	19
3.7. Elektroreolojik Akışkanların Reolojisi	20
3.9. Elektroreolojik Akışkanlar	21
3.10. ER Aktiflik Üzerine Etki Eden Faktörler	22
3.10.1. Kayma hızı ($\dot{\gamma}$)	22
3.10.2. Elektrik alan kuvveti	23
3.10.3. Elektrik alan frekansı	24
3.10.4. Tanecik iletkenliği	24
3.10.5. Tanecik dielektrik özelliği	24
3.10.6. Tanecik hacim kesri	25
3.10.7. Sıcaklık	26
3.10.8. Promoter	27
3.10.9. Kolloidal kararlılık	
3.10.10. Tanecik boyutu	
3.10.11. ER akışkanların verimi	28
3.11. Sürünme Testleri	30
3.12. ER Akışkanların Potansiyel Uygulama Alanları	
4. DENEYSEL KISIM	35

	4.1	. Kullanılan Alet, Cihaz ve Teknikler ile Polimer ve Kompozitlerin Karakterizasyonu	35
		4.4.1. Vakum etüvü	
		4.4.2. Öğütme işlemi	
		4.4.3. Tanecik boyutu ölçümleri	
		4.4.4. Süspansiyon hazırlanması	
		4.4.5. Çökelme kararlılığı	
		4.4.6. Akış ölçümleri	
		4.4.7. Elektroreometre ile yapılan ölçümler	
5.	SO	NUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	
	5.1	. Tanecik Boyutu Ölçümleri	
	5.2	2. Süspansiyonların Kolloidal Kararlılıklarının Belirlenmesi	
	5.3	3. Paralel Plaka Elektrotlar ile Yapılan Elektroreolojik Ölçümler	42
	5.4	. Elektroreometre ile Yapılan Elektroreolojik Ölçümler	44
		5.4.1. ER verimi üzerine hacim kesrinin etkisi	44
		5.4.2. Hacim kesrinin viskozite üzerine etkisi	45
		5.4.3. Hacim kesrinin kayma gerilimi üzerine etkisi	47
		5.4.4. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi	
		5.4.5. Hacim kesrinin polarizasyon kuvvetleri üzerine etkisi	
		5.4.6. Elektrik alan kuvvetinin viskozite üzerine etkisi	
		5.4.7. Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi	54
		5.4.8. Kayma geriliminin sıcaklık ile değişimi	
		5.4.9. Elastik modülün frekans ile değişimi	61

5.4.10. Sürünme deneyleri	62
6. SONUÇLAR VE ÖNERLER	72
KAYNAKLAR	75
EKLER	84
EK-1 PIN polimerinin tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı	85
EK-2 %47 PIN içeren PIN/PE kompozitin (K1) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı	86
EK-3 %57 PIN iceren PIN/PE kompozitin (K2) tanecik büyüklüğü dağılımı	
divagramı	87
EK-4 %68 PIN içeren PIN/PE kompozitin (K3) tanecik büyüklüğü dağılımı	07
alyagrami	88
EK-5 %/8 PIN içeren PIN/PE kompozitin (K4) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı	89
EK-6 %89 PIN içeren PIN/PE kompozitin (K5) tanecik büyüklüğü dağılımı	00
uiyagiaiiii	90
ÖZGEÇMİŞ	91

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Çözelti, kolloidler ve süspansiyonlar arasındaki farklar	17
Çizelge 5.1. Numunelerin tanecik büyüklükleri	
Çizelge 5.2. PIN ve PIN/PE kompozitlerin yoğunlukları, tanecik boyutu ve 20. gündeki çökelme kararlılıkları oranları	40
Çizelge 5.3. Numunelerin $\phi = 25$ viskoz kuvvet değerleri	51
Çizelge 5.4. Numunelerin E = 0 ve E ≠ 0 iken ölçülen maksimum ve minimum kayma hızındaki kayma gerilimi değerleri	58
Çizelge 5.5. Numunelerin iletkenlik ve dilelektirk değerleri	59
Çizelge 5.6. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu % geri kazanılan gerinim sonuçları	69

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil S	ayfa
Şekil 2.1. Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri	6
Şekil 2.2. Poliasetilende doping işlemiyle polaron ve bipolaron oluşumu	8
Şekil 3.2. PIN' ın 2. ve 3. karbon atomları üzerinden Polimerleşme mekanizması	9
Şekil 3.1. Viskozite olayı. f: sürtünme kuvveti A: yüzey alanı, u: bağıl hız, h: plakalar arası kalınlık	13
Şekil 3.2. Polimerler için akışkanların genelleştirilmiş durumu	15
Şekil 3.3. Serbest enerjinin tanecikler arası mesafe ile değişiminin Lennard-Jones potansiyel ve enerji diyagramında gösterilişi	17
Şekil 3.4. İki paralel plaka arasındaki ERA'ya kayma hızı uygulandığında ERA'da gözlenen yapı değişimi	23
Şekil 3.5. Bir ER akışkanda elektrik alan uygulandığında oluşan değişikliklerin şematik gösterilişi	24
Şekil 3.6. a) Voigt-Kelvin modeli b) Maxwell ve Voigt-Kelvin modelin seri bağlı şematik gösterimi	32
Şekil 3.7. Bir polimerin sürünme-geri kazanma profil eğrileri	33
Şekil 5.1. Koloidal kararlılığa kompozit bileşiminin etkisi	40
Şekil 5.2. Koloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi	41
Şekil 5.3. Paralel plaka elektrotlarda ERA' nın akış durumu	41
Şekil 5.4. K5/SO süspansiyon sisteminin %10, %15, %20, %25 hacim kesirleri için akış süresinin elektrik alan ile değişimi	43
Şekil 5.5. K5 için ER verimi üzerine hacim kesri etkisi	44
Şekil 5.6. Çeşitli elektrik alan kuvvetlerinde viskozitenin hacim kesri ile değişimi. Numune: K5	45
Şekil 5.7. Hacim kesrinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: K5	47

Şekil

xiv

Şekil 5.8. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: K548
Şekil 5.9. K5 (%10, %15, %20, %25) kompoziti için kayma geriliminin elektrik alan kuvvetinin karesiyle değişimi
Şekil 5.10. Viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin etkisi. Numune K5, E = 3,5kV/mm $\dot{\gamma}$ = 0,2 s ⁻¹ , T = 25°C, d _(0,5) = 4,31 µm50
Şekil 5.11. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: K5
Şekil 5.12. Viskozitenin elektrik alan kuvveti karesiyle değişimi. Numune: K5
Şekil 5.13. a)K1 b)K2 c)K3 d)K4 e)K5 Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi
Şekil 5.14. Numunelerin kayma geriliminin sıcaklıkla değişimi60
Şekil 5.15. Numunelerde elastik modülün frekans ile değişimi61
Şekil 5.16. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune: K1 a)E=0 b) E≠062
Şekil 5.17. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune: K2 a)E=0 b) E≠063
Şekil 5.18. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune: K3 a)E=0 b) E≠064
Şekil 5.19. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune: K4 a)E=0 b) E≠065
Şekil 5.20. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune: K5 a)E=0 b) E≠066

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Açıklama
Akma oranının hız gradienti
Derişim
Elektroreoloji verimi
Kayma gerinimi
Dielektrik sabiti
Frekans
Polarizasyon kuvveti
Mason sayısı
Viskozite
Süspansiyon viskozitesi
İletkenlik
Viskozite birimi
Tanecik yarıçapı
Tanecikler arası mesafe
Yoğunluk
Sıcaklık
Camsı geçiş sıcaklığı
Erime sıcaklık
Kayma gerilimi
Bingham akma gücü
Limit akma verimi
Kinematik viskozite
Potansiyel
Kayma hızı
Hacim kesri

Kısaltmalar	Açıklama
	Alaak voõunluklu polietilen
ĻКU	Çokelme kararılığı oranı
DC	Doğru akım
DLS	Dinamik Işık saçılımı
ERA	Elektroreolojik Akışkanlar
ER	Elektroreoloji
K1	Kütlece %47 PIN içeren PIN/PE kompoziti
K2	Kütlece %57 PIN içeren PIN/PE kompoziti
К3	Kütlece %68 PIN içeren PIN/PE kompoziti
K4	Kütlece %78 PIN içeren PIN/PE kompoziti
K5	Kütlece %89 PIN içeren PIN/PE kompoziti
MMT	Montmorillonit
MR	Manyetoreoloji
PMMA-b-PSt	Polimetilmetakrilat-blok-polistiren
PIN	Poliindol
PE	Polietilen
SO	Silikon Yağı
YYPE	Yüksek yoğunluklu polietilen

1. GİRİŞ

Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının yaygınlaşması, polimerlerle ilgili çalışmaları hızlandırmıştır. Bu sebepten, bilim insanlarının çalışmaları yeni polimerin araştırılıp sentezlenmesinden ziyade, polimerlerin mekanik, ısıl dayanıklılığı ve çözücülere karşı direncinin artırılması, endüstride işlenebilme kolaylığının sağlanması gibi bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerin iyileştirilmesi yönündedir. Bu amaçla kopolimerler ya da kompozitler sentezlenmektedir [1–3]. Sentezlenen bu polimer içerisinde iletken polimer kompozitler, kullanım alanlarının hızla yaygınlaşması açısından ayrı bir önem taşımaktadır.

Kompozit malzeme, istenen amaç için tek başlarına uygun olmayan farklı iki veya daha fazla malzemeyi, istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirerek elde edilen malzemeye denir. Bu karışımın özelliği, kendini oluşturan maddelerin özelliklerinden çok daha üstündür. Bu tür kompozit malzemeler kullanım alanlarını yaygınlaştırmak amacıyla Elektroreolojik (ER) çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır [4–6].

Elektroreoloji (ER), elektrik alan kuvvetine maruz kalan bir akışkanın, akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği bilim dalıdır. Tarihte ER olayının ilk adımı 1896 da Alexander Wilmer Duff tarafından atılmıştır [7]. Elektroreolojik ve magnetoreolojik (MR) parçacıklarla aktif olarak çalışılmaya başlanması, 1940'larda Willis M. Winslow tarafından gerçekleştirildi. Winslow deneysel çalışmalara başladığında, düşük ve yüksek viskoziteli yalıtkan yağlarda yarı iletken tanecikleri dağıtarak hazırladığı ortamlarda elektrik alan uygulanmasıyla viskozitenin arttığını gözledi. Winslow' un 1940'larda aldığı üç patentten [8–10], ilki 1947'de ER akışkanın tork şanzımanında uygulanmasıyla ilgili olarak verildi. Daha sonra araştırma sonuçlarını yayınlamasıyla ER bilimi doğmuş oldu ve onu keşfeden bilim adamının ismine atfen "Winslow Etkisi" olarak anıldı [11].

Elektroreolojik akışkanlar (ERA) ile ilgili çalışmalar 1980' den sonra askeri amaçlı olarak kullanılmaları söz konusu olduğundan önem kazanmıştır. ERA' lar düşük

polariteli sıvılarda zayıf iletkenlik gösterirler. Dispersiyon ortamı olarak silikon yağı, madeni yağlar, yemeklik yağlar ve halojenlenmiş hidrokarbonlar kullanılabilirken; dağılma fazı olarak selüloz, un, iyon değiştirici reçineler gibi organik maddeler yanında İnorganik killer ve bu killerle sentezlenen kompozit malzemeler de kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada; kimyasal yöntemle sentezlenmiş olan poliindol (PIN) homopolimeri ve farklı bileşen oranlarında PIN içeren poliindol/polietilen (PIN/PE) hazır kompozit numuneleri ile çalışıldı. PIN ve PIN/PE kompozitlerin sentez ve karakterizasyonu Nihan YAVAŞ tarafından yüksek lisans çalışması olarak yayınlanmıştır [12]. Yavaş tarafından yapılan yüksek lisans çalışması sırasında elde edilen karakterizasyon sonuçları bu çalışmada da kaynak gösterilerek kullanılmıştır. Calışmanın bizim yaptığımız kısmında ise PIN ve PIN/PE kompozitlerin ER özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, öncelikle numuneler öğütülüp, Dinamik Işık Saçılımı (DLS) ile tanecik büyüklüğü tespit edildi. PIN ve PIN/PE kompozitlerinin yalıtkan silikon yağı içerisinde (SO)hacim kesirlerinde süspansiyonları hazırlandı, çeşitli süspansiyonların çökmeye karşı kararlılıkları tespit edildi, paralel plaka elektrotlarda çeşitli elektrik alan kuvvetleri altında akış süreleri ölçüldü ve Thermo-Haake RS 600 Elektroreometre cihazında ER aktiviteleri incelendi. Süspansiyonların ER aktiviteleri üzerine dış elektrik alan kuvveti, kayma hızı, kompozit bileşimi, sıcaklık, tanecik hacim kesri, tanecik boyutu, prometer ve frekans etkileri incelendi; kayma gerilimi ve ER verimleri hesaplandı. Son olarak da süspansiyonlar üzerinde optimum şartlarda sürünme deneyleri gerçekleştirildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kompozit Nedir?

Kompozit, belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı malzemenin uygun koşullarda bir araya getirilmesiyle oluşturulan ve kendisini oluşturan malzemelerin üstün özelliklerini üzerinde taşıması beklenen yeni bir malzeme türüdür. Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içinde çözünmezler, kimyasal olarak inert davranırlar.

Kompozit malzemede genel olarak şu koşulların bulunması tercih edilmektedir:

- İnsan yapısı olmaması, dolayısıyla doğal bir malzeme olması,
- Kimyasal bileşimleri birbirinden farklı belirli ara yüzeylerle ayrılmış en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması,
- Farklı malzemelerin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması,
- Bileşenlerin hiç birinin tek başına sahip olmadığı özellikler taşıması.

Buna göre malzeme, mikroskobik açıdan heterojen, makroskobik açıdan ise homojen bir davranış sergilemelidir.

Kompozit malzemelerin üç ana elemanı bulunmaktadır. Bunlar:

- Matriks: Termoset veya termoplastik polimer malzeme olarak sürekli fazı oluşturur. Termosetler grubunda ağırlıklı olarak poliesterler kullanılır Termoplastik grubunda yaygın olarak poliamid ve polipropilen kullanılır.
- Takviye: Aramid, karbon, grafit, boron, silisyum karbür (SiC), alümina, cam ve polietilen malzemelerin kısa veya uzun devamlı elyaf formunda kullanıldığı ve matriksi yaklaşık % 60 hacim oranında pekiştirici işlevi olan malzemelerdir.
- Katkılar: Dolgular, kimyasallar ve diğer katkılar matrikse niteliklerine göre özelliklerin geliştirilmesi amacıyla ilave edilirler.

Günümüzde kompozit malzemelerin kullanım alanı çok geniş boyutlara ulaşmıştır. Kompozit malzemelerin bilinen en eski ve en geniş kullanım alanı inşaat sektörüdür. Saman ile liflendirilmiş çamurdan yapılan kerpiç duvarlar ilk kompozit malzeme örneklerindendir. Kompozit malzemeye en güncel örneklerden biri de kâğıttır. Selüloz ve reçineden oluşan kâğıt, günümüzde yaşamımızın her alanında eşsiz bir kullanım aracı olarak insanlığın hizmetine sunulmuştur. Kompozit malzemelerin başlıca kullanım alanları; şehircilik, ev aletleri, elektrik ve elektronik sanayi, havacılık sanayi, otomotiv sanayi, iş makineleri, inşaat sektörü ve tarım sektörü olarak sayılabilir.

2.1.1. Kompozit malzemelerin genel özellikleri

Kompozit malzeme üretiminde genellikle aşağıdaki özelliklerden birinin veya bir kaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu özelliklerin başlıcaları:

- Basınç, çekme, eğme, çarpma dayanımı,
- Yorulma dayanımı, aşınma direnci,
- Kırılma tokluğu,
- Sertlik,
- Ağırlık,
- Korozyon direnci,
- Isıl iletkenliği veya direnç,
- Yüksek sıcaklığa dayanıklılık,
- Elektrik iletkenliği veya elektriksel direnç,
- Akustik iletkenlik, ses tutuculuğu veya ses yutuculuğu,
- Görünüm,
- Birim maliyeti, vb. özellikler şeklinde sıralanabilir.

Bu amaca yönelik olarak kompozit malzeme üretiminde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden başlıcaları:

- Elle yatırma (hand lay-up),
- Elyaf sarma (filament winding)
- Reçine transfer kalıplama RTM / reçine enjeksiyonu
- Vakum bağlama
- Püskürtme (spray-up)
- Profil çekme (pultrusion)

- Hazır kalıplama / compression molding (SMC, BMC)
- Otoklav / autoclave bonding

Bu yöntemlerin hepsinde değişmeyen temel ilke, bileşenlerin zayıf yönlerinin amaç doğrultusunda iyileştirilerek daha nitelikli bir yapının elde edilmesidir. Bir kompozit malzemenin yapısı genelde "matriks" olarak kabul edilen sürekli bir faz ile onun içinde dağılmış değişik özelliklere sahip "donatı" fazından meydana gelmektedir.

2.1.2. Kompozit malzemelerin genel avantajları

- 1. Farklı mekanik özellikler elde etmek için farklı katmanlardan ve farklı kombinasyonlar ile kompozit malzeme inşa edilebilir.
- Kompozit malzemeler kimyasallara, korozyona ve hava şartlarına dayanıklılık gösterir.
- Karmaşık parçaların tek olarak üretilebilmesinden dolayı parça sayısının azalmasını sağlarlar. Böylece ara birleştirme detay ve parçalarının azalmasıyla üretim süresi kısalabilir.
- 4. Yüksek dayanıklılık/ yoğunluk oranına ulaşılabilir
- 5. Yüksek modülüs/ağırlık oranına ulaşılabilir

2.1.3. Kompozit malzemelerin genel dezavantajları

- 1. Hammaddenin pahalı olması,
- Lamine edilmiş kompozitlerin özelliklerinin her zaman ideal olamaması, kalınlık yönünde düşük dayanıklılık ve katlar arası düşük kesime dayanıklılık özelliği göstermesi,
- 3. Malzemenin kalitesinin üretim yöntemlerinin kalitesine bağlı olması, standartlaşmış bir kalitenin bulunmaması,
- 4. Kompozitlerin kırılgan (gevrek) malzeme olmalarından dolayı kolaylıkla zarar görebilmeleri ve onarılmalarının yeni problemler yaratabilmesi.

2.2. İletken Polimerlerin Tarihçesi

Polimerler ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi olan malzemeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Yalıtkan özellikteki bir polimerle karbon siyahı veya bir metal tozu karışımından bir kompozit hazırlanırsa malzemenin direncinin azaldığı görülür. Bu durumda, iletkenlik dolgu maddesi üzerinden gerçekleşir ve polimer sadece destek malzemesi gibi davranır. Günümüzde bazı polimerlerin metaller ile yalıtkanlar arasında iletkenlik özelliğine sahip oldukları bilinmektedir. İletken polimerler olarak adlandırılan bu polimerler elektroaktif olup ana zincirinde doymamış konjuge bağlar içeren polimerik malzemelerdir [13]. Polikonjuge polimerler normal hallerinde elektriği iletmezler. Ancak yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında metallerle karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilebilir [14]. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik 1,0x10⁻⁵–1,0x10⁴ Sm⁻¹ aralığında değişmektedir [15]. Şekil 2.1' de görüldüğü gibi iletken polimerlerin iletkenlikleri geniş bir aralığa yayılır.



Şekil 2.1. Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri [16]

Genel olarak konjuge elektronik yapı içeren iletken polimerler üç ana grupta sınıflandırılır: aromatik hidrokarbonlar (örneğin, polianilin), heterosiklik yapılar (örneğin, politiyofen ve polipirol) ve alifatik hidrokarbonlar (örneğin, poliasetilen) [17]. İletken polimerlerle ilgili yapılan çalışmalar iletken polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, işlenebilme kolaylıklarının ve iletkenliklerinin arttırılabilmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi konularında yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar ışığında iletken polimerler pek çok yerde kendisine endüstriyel kullanım alanı bulmuştur.

2.3. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

Katılardaki elektriksel iletkenlik band teorisi ile açıklanırken, iletken polimerlerin iletkenliği polaron, bipolaron, soliton oluşumları ve atlama (hopping) olayları ile açıklanmaktadır. Polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan konjuge çift bağlar gibi uygun bölgelerin bulunması gerekir. Ancak yüksek düzeyde iletkenlik için konjugasyon yeterli değildir ve polimere uygun bir yöntemle elektron verilmesi ya da elektron uzaklaştırılması anlamına gelen *doplama* işleminin uygulanması gerekir. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar, ya güçlü indirgen ya da güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler [18]. Doping işleminde polimere verilen elektron, iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir. Bu şekilde oluşan yeni enerji seviyesi, yükün tasınmasını kolaylaştırır. Polimere doping yoluyla verilen elektron, Sekil 2.2'de görüldüğü gibi *polaron* olarak adlandırılan bir radikal anyon oluşmasını sağlar. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde, p bağının iki elektronu ile birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarona verilmesiyle bipolaron olarak adlandırılan dianyon oluşur. Her iki yapıda da band aralığına yerleşmiş olan elektronlar kolaylıkla iletkenlik bandına geçerek elektriksel iletkenliği sağlar. Polaron ve bipolaronların polimer zinciri boyunca hareketleri de iletkenliğe yardımcı olur.



Şekil 2.2. Poliasetilen n-türü doping işlemiyle polaron ve bipolaron oluşumu

2.4. Poliindol

Poliindol (PIN) çeşitli elektrolitler içerisinde doğrudan yükseltgenme ile elde edilebilen elektroaktif bir polimerdir. Poliindolü kimyasal ve elektrokimyasal yollarla sentezlemek mümkündür. Havada sabit ve uyarılmış halde yeşil renkte olan polimer nötr halde sarı renkte olmaktadır. Anyon miktarına bağlı olarak elektriksel iletkenliği 10^{-3} – 10^{-1} Scm⁻¹ aralığında değişmektedir [19–22].

İndolün elektrokimyasal polimerleşmesi ilk defa Garnier tarafından gerçekleştirilmiştir [23]. Daha sonra indol ve türevleri ile ilgili çalışmalar devam etmiştir [24]. Bu çalışmalarda monomerin polimerleşmeye uygun ucunun saptanması, polimerin yapısı ve indolün elektrokimyasal polimerleşmesi mekanizması deneysel ve teorik olarak araştırılmıştır. Kararlı olmayan indol radikal-katyonu ile indol polimerinde zincir uzaması indolün sübstitüentinin durumuna (sterik etkiye) bağlıdır. Elektrot yüzeyinde oluşan poliindol filmi polimerleşmesi sonunda büyük oranda çözünmektedir.

Literatür verilerine göre poliindolün yapısı polipirol ve polianiline benzemesine rağmen daha az çalışılmış olup [25–28], termal kararlılığı polianilin ve polipirole göre daha iyidir [29]. Poliindolün uygulama alanları her geçen gün artmaktadır. K.R. Baldwin ve arkadaşları yumuşak çeliğin korozyona karşı korunması çalışmalarında PIN in etkili olduğunu rapor etmişlerdir [30]. PIN in korozyon önleme ile ilgili çalışmalar son zamanlarda artış göstermiştir [31–34].

2.4.1. Poliindol Sentezi

PIN ve türevlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu ile ilgili çalışmalara bakıldığında indol ve türevlerinin kimyasal [35, 36] ve çoğunlukla elektrokimyasal yöntemle sentezlendiği, [27], [37-40] görülmektedir. Bunların yanında son zamanlarda literatürde emülsiyon ve yüzeyler arası polimerleşme ile de PIN sentezlendiği mekanizmasıyla birlikte rapor edilmiştir [41, 42].

PIN'ün FTIR spektrumundan elde edilen sonuçlardan faydalanarak, merlerin 2,3 bağlanması sonucu polimer zincirlerinin oluştuğu araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [43]. Burada unutulmaması gereken bir nokta polimerler oluşurken sadece 2,3 bağlanması değil 1,3; 2,4; 2,5; 2,6 ve 2,7 gibi bağlanmaların da olabileceği göz önüne alınırken [44], polimerleşmenin genellikle 2,3 bağlanması üzerinden oluştuğu kabul edilmektedir [45].



Şekil 2.3. PIN'ın 2. ve 3. karbon atomları üzerinden polimerleşme mekanizması

2.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerlerle ilgili son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında, sentez ve karakterizasyondan ziyade uygulama alanlarına yönelik çalışmaların fazla olması dikkat çekicidir. İletken polimerlerin uygulama alanlarını;

- şarj olabilen pil
- diyot
- transistör ve kapasitör yapımı
- pH, gaz ve biyosensör üretimi
- fotoelektrokimyasal hücreler
- elektrokromik aletler
- korozyon inhibitörleri
- elektroreolojik çalışmalar olarak sıralayabiliriz.

2.6. PE ve Özellikleri



Polietilen en geniş çapta kullanılan termoplastik materyaldir ve etilen monomerinin polimerleşmesi ile elde edilir [46]. Yoğunluğuna bağlı olarak değişik türleri mevcuttur alçak yoğunluklu polietilen AYPE ve yüksek yoğunluklu polietilen YYPE olmak üzere iki temel türü vardır. AYPE ilk olarak 1931 yılında sentezlenmiştir ve sanayide ilk kez boru yapımında kullanılmıştır. 1954 yılında YYPE elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda Ziegler –Natta katalizör sistemlerinin geliştirilmesi ile YYPE endüstriyel öneme sahip olmuştur [47].

YYPE, etilen monomerinin kontrol edilen 1sı ve basınç altında (15-20 bar basınç ve 70-110°C sıcaklıkta) Ziegler- Nata katalizör sistemleriyle polimerleştirilmesiyle elde

edilir. Zincirlerinde dallanma oranı düşüktür, yoğunluğu 0,940–0,965 g/cm³ arasındadır. İyi bir ısıl direnci vardır ve $T_g = -85$ °C, $T_m = 137$ °C' dir [47].

Gerdirilmiş zig-zag konformasyonda oluşan polimerik zincirler, YYPE' nin kristal yapı göstermesini sağlar. YYPE heterojen fazda çözelti süspansiyon homojen fazda çözelti ve gaz fazında kütle polimerleşmesi ile üretilebilir [47].

YYPE' nin Kullanım alanları;

- Tekne, depo yapımında
- Doğalgaz, içme suyu, kimyasal madde transfer boruları yapımında
- Bavul, çanta, ev eşyası oyuncak imalatında
- Küçük ve bükülmez poşet ve çok ince ambalaj filmleri yapımında
- Hayvansal yağ ve aroma geçirmeme özelliğinden dolayı et paketlemesinde
- Isıl dayanımının iyi olması nedeni ile otoklavlarda sterilize edilen süt şişelerinde
- Şampuan, deterjan, kimyasal madde kapları, su ve gıda maddelerinin ambalajlanmasın da kullanılan bidon ve fıçıların yapımında kullanılır.

3. ELEKTROREOLOJÍ

3.1. Reoloji

Reoloji, Yunanca akış anlamına gelen "rheo" kelimesinden türemiş bir sözcüktür. Tanım olarak; her türlü malzemenin akış davranışının incelendiği bilim dalı olmasına rağmen reoloji araştırmacıları tarafından yalnızca katı ve sıvı malzemelerin akış davranışlarının incelenmesi ile sınırlandırılmıştır. Su, yağ gibi sıvılar bilinen akış özellikleri sergiledikleri halde, mayonez, bal, oyun hamuru, diş macunu gibi malzemeler daha karmaşık ve alışılmadık akış davranışı gösterirler. Reoloji bu karmaşık malzemelerin akış davranışları üzerine eğilen bilim dalıdır.

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

$$\tau = \frac{F}{A} \tag{3.1}$$

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

Bir viskoz akışkanın deformasyonu $\dot{\gamma}$ ile τ değerlerine bağlıdır. $\dot{\gamma}$ ile τ bilindiği zaman η ve υ hesaplanabilir:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{du/dy} \tag{3.2}$$

$$\upsilon = \frac{\eta}{\rho} \tag{3.3}$$

 ρ : yoğunluk (kg/m³)

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Şekil 3.1' de viskozite olayı fiziksel olarak gösterilmektedir [7].



Şekil 3.1. Viskozite olayı. f: sürtünme kuvveti, A:yüzey alanı, u: bağıl hız, h: plakalar arası kalınlık

Newton' a göre viskozite Eş. 3.3' te verildiği gibi tanımlanmaktadır. Burada olduğu gibi viskozitenin kayma hızından bağımsız olması durumunda akışkan Newtonian'dır. Elektroreolojik özellik gösteren akışkanlar, Newtonian davranıştan sapma gösterirler ve Non-Newtonian akışkan olarak adlandırılırlar. Bu durumda kayma gerilimi kayma hızının üstel değerleriyle değişir. Reolojik akışkanlar için, kayma gerilimi aşağıdaki eşitlikten de hesaplanabilir [7].

$$\tau = \tau_E + \tau_V \tag{3.4}$$

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

3.2. Polimerlerin Reolojik Özellikleri

Polimerlerin mekanik davranışları kullanım alanlarının belirlenmesi ve işlenme esnasında ortaya çıkabilecek güçlükleri yenmek açısından önemlidir. Mekanik özellikler yapısal ve işleme farklılıklarından etkilenir. Amaç polimerin tüm işlemlerinden sonra çevreye ve kullanıldığı ortama karşı göstereceği dayanıklılık ve direncin uygun değerde olması, polimerik malzemenin en iyi şekilde ve kendi özelliklerine göre en üst seviyede kullanılabilmesidir [48].

Bir polimer malzemenin dıştan gelen bir etkiye karşı göstereceği mekanik davranış tersinir veya tersinmez deformasyonlar içerir. Bu davranışların tümünü kapsayan bilim dalına "*Reoloji*" denir. Reoloji fiziğin deforme olabilen malzemeleri inceleyen bilim dalıdır. Deformasyon ise malzemenin bilinen bir gerilim altında akması, akışkan davranış sergilemesi veya boyut değiştirmesidir. Bir katının deformasyonu boyutlarındaki değişme ile olurken, sıvıların deformasyonu akma şeklinde kendini gösterir.

Deformasyon tersinir ve tersinmez deformasyon olarak ikiye ayrılır. Tersinmez deformasyonda akmanın sürekliliği, enerjinin sürekliliğine bağlıdır. İş mekanik olarak geri kazanılmaz ve ısı olarak yok olur. Tersinir deformasyonda kullanılan enerji geri kazanılır.

Maddenin akmaya karşı gösterdiği ve sürtünme etkisi ile oluşan dirence viskozite denir. Polimerlerin viskozite değişimlerinin çok geniş bir alanı kapsaması viskoz davranıştan elastik özelliğe veya elastik davranıştan viskoz özelliğe geçiş veya aralıkları oluşmasına neden olur.



Şekil 3.2. Polimerler için akışkanların genelleştirilmiş durumu

Ergime sıcaklığının çok ötesi olan kaynama noktası polimerlerde olmadığı için ideal viskoz davranış görülmez. Bunun nedeni ergimiş polimerlerde moleküller arası etkileşimin karmaşık olmasıdır. Madde başlangıçta katı haldedir, biraz ısıtılınca yumuşamaya başlar. Yumuşamanın olduğu bu sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (Tg) denir. Bu noktada olay tersinirdir. Biraz daha ısıtılınca kauçuğumsu hale gelir. Isıtmaya devam edilirse elasto-viskoz davranış gözlenmeye başlar. Bir maddenin içerisinde hem elastik hareketin hem de viskoz hareketin gözlenmesi elasto-viskoz davranışın gözlendiği noktaya erime sıcaklığı (Te) denir. Bu noktadan sonra olay tersinmezdir. Bütün gerçek materyaller visko-elastik davranış gösterebilir. Visko-elastik özelliğin gözlenebilmesi deney yapılan materyalin türüne ve deneyin uygulanma süresine bağlı olarak değişir [49].

Elasto-viskoz bölgede, polimerin camlaşma sıcaklığına bağlı olarak iki ayrı davranış ortaya çıkar bunlar camsı katı ve kauçuğumsu katıdır. Camsı geçiş sıcaklığının altında elastik deformasyon bütün polimerlerde gözlenir.

Viskoz akmada deformasyon; kayma hızı ($\dot{\gamma}$) ile kayma gerilimine (τ) bağlıdır. Kayma hızı ile kayma gerilimi birbiriyle doğru orantılıdır. Bu orantı sabitine viskozite (η) denir.

Eğer viskozite kayma hızından bağımsız ise sıvı Newtonian akışkan özelliği gösteriyor demektir. Newtonian akışkan özelliği polimerlerde düşük molekül ağırlığı olanlar dışında gözlenmez. Bu tür akışkanlarda farklı deformasyonlar sonucunda ölçülen viskozite değeri birbirinin katları şeklindedir. Bu davranıştan sapma gösteren akışkanlar Non-Newtonian akışkandır. Polimerlerde de olduğu gibi kayma gerilimi kayma hızının üstel değeriyle değişir.

3.3. Elektroreolojik Süspansiyonlar

Dispers sistemlerde bir maddenin diğer bir madde içinde küçük boyutlarda dağılması söz konusudur. Dağılan maddenin tanecik büyüklüğüne göre bu sistemler; çözeltiler, kolloidal dispersiyonlar ve süspansiyonlar olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir.

Kolloidal çözeltilerin hazırlanması:

Kolloidal çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler fiziksel ve kimyasal yöntemler olmak üzere ikiye ayrılırlar;

1- Yoğunlaştırma (Kondensasyon) yöntemleri: Küçük boyutlardaki taneciklerin bir araya getirilerek kolloidal boyuta sahip taneciklerin oluşturulmasını sağlayan yöntemdir.

2- Dağılma (Dispersiyon) yöntemleri: Büyük taneciklerin kolloidal boyuttaki taneciklere bölünmesi yöntemidir.

3.4. Çözelti, Kolloidler ve Süspansiyonlar Arasındaki Farklar

Çizelge 3.1. Çözelti, kolloidler ve süspansiyonlar arasındaki farklar

		TANECIK BOYUTU ARTAR	\sim
	ÇÖZELTİ	KOLLOİDAL DİSPERSİYON	SÜSPANSİYON
Parçacık büyüklüğü	0,1-1nm	1-1000nm	1000nm'den büyük
Yerçekimine karşı dayanıklılığı	Dayanıklı	Biraz dayanıklı	Kararsız
Homojenlik	Genellikle Homojen	Homojenlik söz konusu fakat faz ayrımı görülür	Heterojen(Karıştırıl dığında homojen)
Işık Geçirgenliği	Işığı geçirir	Işığı bazen geçirir.	lşığı geçirmez
Tyndall Etkisi	Görülmez	Görülür	Görülür
Brown Hareketi	Görülür	Görülür	Görülmez
Ayrılabilirlik	Süzme ile ayrılamaz	Süzme ile ayrılamaz	Süzme ile ayrılır
ir		HETERO IENI İK ARTAR	

3.5. Kolloidal Kararlılık



Şekil 3.3. Serbest enerjinin tanecikler arası mesafe ile değişiminin Lennard-Jones potansiyel ve enerji diyagramında gösterilişi

Sonsuz uzaklıktaki tanecikler küçük miktardaki itme kuvvetlerini yendiklerinde (ikincil maksimum) çekme kuvvetleri baskın hale gelir ve ilk tersinir pıhtılaşma (ikincil minimum) gözlenir. Taneciklerin birbirine daha fazla yanaşabilmeleri için V_m ile gösterilen birincil maksimuma karşılık gelen enerji bariyerini aşmaları gerekir. Bu bariyeri aşan tanecikler çekme kuvvetleri etkisi altına girer ve V_b ile gösterilen birincil minimum enerji çukurunu oluşturur. Bu çukurdaki tanecikler arası mesafeyi daha da azaltmak için sisteme dışardan daha fazla enerji vermek gerekir. Kolloidal sistemlerdeki çekici kuvvetler kolayca değiştirilemez; ama çözelti içerisindeki elektrolit hacim kesri değiştirildiğinde itici kuvvetler değiştirilebilir. Serbest enerji ile tanecikler arasındaki mesafe grafiği incelendiğinde grafiğin üst kısmında itici kuvvetlerin alt kısmında ise çekme kuvvetlerinin etkin olduğu görülür.

3.6. Sıvı İçerisinde Asılı Duran Taneciklere Etki Eden Kuvvetler

Süspansiyon içerisinde üç kuvvet etkindir.

1- Tanecikler arası etkileşim kuvvetleri: Bunlar çekme ve itme kuvvetleridir. İtici güçler elektrostatik veya entropik kuvvetler olabilir. Çekici kuvvetlerse Van Der Walls kuvvetleri ile elektrostatik çekim kuvvetleridir. Bu itme ve çekme kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlı olarak ya çökme oluşur ya da taneciklerin dağıtıcı ortam içinde kolloidal halde bulunduğu durum devam eder.

2- Brown termal saçılma hareketleri: Kolloidal taneciklerin kinetik enerjilerinden dolayı gösterdikleri rasgele saçılmalardır. Bu kuvvetler tanecik büyüklüğüne oldukça bağlıdır ve boyutu 1 μm den küçük taneciklerin oluşturduğu süspansiyonlarda bu kuvvetler oldukça etkindir. Brown termal saçılma hareketleri dispersiyon içindeki taneciklerin sürekli hareket halinde çökelmeden kalmasını garanti eder.

3- Tanecikler üzerinde etkili olan viskoz kuvvetler: Yukarıda sayılan sebeplerden dolayı makroskobik olarak ölçülen reolojik davranış mikro yapısal viskoz kuvvetlere bağlıdır. Örneğin; yüksek hacim kesrinde (veya derişim) akış sırasında taneciklerden

her biri diğerinin akış yolunu kapattığından viskozite artar. Diğer taraftan tanecikler pıhtılaştığında ise hareketli fazın akışı azalacağından ve tanecik hacim kesri (ϕ) de artacağından akışa karşı direnç daha da artar. Kolloidal dispersiyona polielektrolit katıldığında yüzey yükü arttırılır ve aynı yüklü taneciklerin birbirini itmesi nedeniyle çökelme geciktirilir.

3.7. Elektroreoloji Olayı

Elektroreoloji, elektrik alana maruz kalmış bir akışkanın, akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği bilim dalıdır.

Tarihte elektroreoloji olayının ilk adımı 1896 da Alexander Wilmer Duff tarafından atılmıştır. Duff, gliserin, kunduz yağı ve ağır parafin üzerinden elektrik alan geçirerek viskozitelerindeki küçük değişimleri gözlemlemiştir [7]. Yine 19. yüzyılda Priestley ve Wincler, nötral parçacıkların dielektrik duyarlılıktaki süspansiyon ortamından elektrik geçirilmesiyle birbirine bitişik inci tanecikleri gibi sıralandığını keşfetmişlerdir [7]. Ancak ER ve MR parçacıklarla aktif olarak çalışılmaya başlanması, 1940 larda Winslow tarafından gerçekleştirildi. Winslow' un 1940 larda aldığı üç patent [8–10] ilki 1947 de ER akışkanın tork şanzımanında uygulanmasıyla ilgili olarak verildi. Daha sonra araştırma sonuçlarını yayınlamasıyla ER bilimi doğmuş oldu ve onu keşfeden bilim adamının ismine atfen "Winslow Etkisi" olarak anıldı [11].

ER, elektrik alanın sıvı dispersiyonlar üzerine etkisiyle ilgilenir. Bu etki ya sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç ya da sıvının katıya dönüşümü şeklinde kendini gösterir. Bu olayı etkileyen en önemli faktörler; elektrik alan kuvvetinin büyüklüğü, alan frekansı, kayma hızı, kayma gerilimi, sıcaklık, tanecik boyutu, süspansiyon hacim kesri (veya tanecik hacim kesri), süspansiyon ortamı, dağılan taneciklerin dielektrik özellikleri ve promoter olarak literatürde rapor edilmiştir [11].

3.7. Elektroreolojik Akışkanların Reolojisi

Bir akışkanın elektroreolojik yanıt vermesinin sebebi, sürekli faza uygulanan sabit elektrik alanla birlikte dağılmış parçacıkların polarize olmasıdır. Elektrik alan uygulanmasıyla komşu parçacıklar birbirini çekmekte, elektrotlara dik lif yapıları oluşmaktadır. Oluşan bu yapılar, süspansiyonun reolojisinde ilginç değişiklikler meydana getirir. Süspansiyonun viskozitesinde büyük artışlar ortaya koyar. Yani süspansiyonların reolojik özellikleri; parçacıklardan lif yapıları oluşturan elektrik kuvvetleri ile bu yapıları deforme edip bozma eğilimindeki akış kuvvetleri arasındaki dengeye bağlıdır.

Bir ER akışkanın reolojik özellikleri, elektrik alan uygulandığında, Newtonian' dan Bingham türü akışa geçiş sergiler. Bir ER akışkanın herhangi bir elektrik alan değerinde kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki bağıntı, Eş. 3.5 ile verilmektedir [50].

$$\tau = \tau_E + \eta_s (\dot{\gamma})^n \tag{3.5}$$

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

$$\tau = \tau_y + \eta \frac{du}{dy}$$
 $\tau \langle \tau_y \rangle$ ise (3.6)

Burada, τ_y limit akma gerilimi ve *du/dy* akma oranının hız gradientidir. Bu oran üzerindeki reolojik davranışlar Newtonian, altındaki davranışlar ise Non-Newtonian'dır.
ER akışkanların reolojisiyle ilgili verilmesi gereken bir başka kavram da Mason sayısıdır (Mn). Bu karakteristik sayı, viskoz kuvvetlerin elektriksel kuvvetlere oranı olarak tanımlanır [51].

$$Mn = \frac{Viskoz kuvvetler}{Polarizasyon kuvveti}$$
(3.7)

3.9. Elektroreolojik Akışkanlar

Elektroreolojik akışkanlar yalıtkan bir sıvı içinde dağıtılmış mikrometre boyutunda parçacıklardan meydana gelirler. Taşıyıcı sıvı ve tanecik haricinde yüzey aktif maddeler veya aktive edici polielektrolitik maddeler de kullanılabilir. Bir ER akışkanda hem taşıyıcı sıvı hem de tanecikler kutuplanabilir özellikte olabilir. ER akışkan oluşturulurken kullanım amacına uygun doğrultuda bileşenler seçilmelidir.

ER akışkanda kullanılan taşıyıcı sıvı ile tanecikler arasındaki dielektriksel uyum, ER etkide artış sağlar. Polimerler elektriksel özelliklerinin modifiye edilebilirliklerine bağlı olarak ER malzemelerin önemli bir sınıfını oluştururlar. ER malzemelerin elektrik alan kuvvetinin etkisiyle viskozitelerinde birkaç milisaniyede gösterdikleri artış, titreşimin kontrol edilebilmesi ve enerjinin aktarılabilmesi için eşsiz bir mekanizma sergiler.

Yarı iletkenlerden daha düşük iletkenlik değerlerine sahip tanecik içeren süspansiyonların ER aktivitesi, genellikle hidrofilik katkılara bağlıdır. Bu hidrofilik etki, tanecik yüzeyini aktive ederek taneciklerin kutuplanmasına sebep olur. Hem organik hem de inorganik tanecikler için aktive edici olarak en çok su kullanılır. Katkı maddesi olarak yüzey aktif maddeler ve diğer polar sıvılar da önerilir [52].

Elektroreolojik akışkanların elektrik alan kuvvetinin etkisiyle katılaşması şöyle açıklanır; süspansiyonlara uygulanan elektrik alan kuvvetinin etkisiyle hemen hemen tüm tanecikler, zıt yüklü kutuplarının yan yana dizildiği bir yapı oluşturur. Bu zıt kutuplar arasındaki çekim kuvveti parçacıkları birbirine yapıştırır. Birbirini izleyen

parçacıklar tıpkı ipe dizilen boncuklar gibi uç uca eklenerek sıralanır. ER bir akışkan içerisinde parçacıklar tarafından oluşturulan zincirler akışkan kabının bir ucundan diğer ucuna doğru hızla büyür. ER etki bu zincirlerden meydana gelen kayma geriliminden kaynaklanır.

Süspansiyonun kayma gerilimi büyük ölçüde tanecik hacim kesirlerine bağlıdır. Akışkan içindeki tanecik hacim kesri ne kadar fazla ise, akışkanın kayma gerilimi o kadar fazladır.

İdeal bir ER akışkanın şu özelliklere sahip olduğu varsayılır [7]:

- ER akışkanlar için elektrostatik etkileşim baskın etkileşimdir. Diğer etkileşimler ihmal edilebilir.
- Tanecikler küresel ve eşit tanecik boyutlarındadır.
- Her bir tanecik dizisindeki kutuplaşma özdeştir.
- Mükemmel ve doğru şeklindeki tanecik zincirleri, elektrot boşluğu boyunca düzgün olarak yayılır.
- Dizi kaydırıldığında statik (durgun) ya da yarı statik durumların oluşum oranı düşüktür.
- Kayma boyunca bütün taneciklerin ayrılması özdeştir.

3.10. ER Aktiflik Üzerine Etki Eden Faktörler

ER aktivite üzerine etki eden önemli parametreler, uygulanan elektrik alan kuvveti, elektrik alan frekansı, tanecik iletkenliği, tanecik dielektrik özellikleri, tanecik hacim kesri, sıcaklık, promoter içermesi, dağıtıcı yalıtkan sıvı ortam, v.b. gibidir. Bu kısımda bu parametrelerin ER aktiflik üzerine etkileri kısaca özetlenecektir.

3.10.1. Kayma hızı ($\dot{\gamma}$)

Viskoz akmada deformasyon $\dot{\gamma}$ ile τ değerine bağlıdır. τ ile $\dot{\gamma}$ doğru orantılıdır. Bu orantının sabiti ise η değerini verir. Eğer η kayma hızından bağımsız ise sıvı Newtonian veya ideal akışkan özelliğini gösterir. Bazı durumlarda ise η kayma

hızındaki değişime bağlıdır. Pek çok durumda $\dot{\gamma}$ ' daki artış ile η ' nın azaldığı görülmüştür. Bu duruma "kayma incelmesi" veya "geçici viskozite kaybı" denir. $\dot{\gamma}$ ' daki artış ile η 'nın artış gösterdiği duruma ise "kayma kalınlaşması", bu tür özellik gösteren akışkanlara da "dilatant akışkanlar" denir. ERA'lara E uygulandıktan sonra polarize olan tanecik yapılarında, belirli bir $\dot{\gamma}$ 'da τ uygulandığında devrilme gözlenir. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi kaydırma kuvvetinin etkisi ile tanecikler yer değiştirir fakat yüklü tanecikler birbirini çekmeye devam ederler.



Şekil 3.4. İki paralel plaka arasındaki ERA'ya kayma hızı uygulandığında ERA'da gözlenen yapı değişimi

3.10.2. Elektrik alan kuvveti

ER akışkanda, elektrik alan (E) uygulanmadan önce süspansiyondaki tanecikler rastgele dağılmışlardır. E uygulandığında tanecikler bir doğru boyunca sıralanır ve ER akışkanlar E etkisiyle polarlanır. Polarize olmuş parçacıklar etkileşir ve zincir oluşumu veya lif yapısı gözlenir. Taneciklerin polarlanması sonucu gerçekleşen bu olay ER olayı olarak ifade edilir. Bunun için genellikle DC güç kaynağı kullanılır. E nin büyüklüğü genellikle 0-10 kV/mm arsında olabilir.

Bir ER akışkana yüksek E uygulandığında bir gerilim elde edilir. Kritik elektrik alan kuvveti (E_k) altında ER akışkan hiçbir ER etki göstermez, ancak E_k 'dan daha yüksek E uygulandığında, kayma gerilimi yüksek değerlerde gözlenebilir. Kayma gerilimin E ile doğru orantılı olarak arttığı rapor edilmiştir [53].



Şekil 3.5. Bir ER akışkanda elektrik alan uygulandığında oluşan değişikliklerin şematik gösterilişi. (a) elektrik alan uygulanmadan önce (b) elektrik alan uygulanmadan sonraki ER tanecikleri

3.10.3. Elektrik alan frekansı

ER çalışmaların pek çoğu DC elektrik alan altında (sabit frekansta), bazıları da AC elektrik alan altında (değişken frekansta) yapılmıştır. Alan frekansının ER aktivite üzerine etkisi değişkenlik göstermektedir. Gao ve Zhao, β -siklodekstrin polimeri ile aktivite değişimini incelemişlerdir. 100 Hz'ten sonra frekans artışı ile ER aktivitenin azaldığı kaydedilmiştir [54] Yılmaz ve arkadaşları PMMA-b-PSt/SO sistemi ile yaptıkları çalışmada frekans artışı ile ER aktivitenin azaldığını rapor etmişlerdir [55].

3.10.4. Tanecik iletkenliği

Bir dış E altında ER etkinin artmasında polarizasyonun önemli bir rol oynadığı bilinir. Burada tanecik dielektrik özellikleri ve iletkenliği ER etkinin oluşumuna neden olur. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada taneciklerin 10⁻⁷ Sm⁻¹ civarında bir iletkenliğe sahip olduklarında iyi bir ER etki göstereceğini belirtmişlerdir [56]. Yüksek iletkenliğe sahip taneciklerin yüksek E değerlerinde elektriksel olarak bozulmaya uğradığı belirtilmektedir.

3.10.5. Tanecik dielektrik özelliği

ER mekanizmasının çoğu incelemelerinde ER etkide ara yüzey parçacık polarizasyonunun önemli bir rol oynadığına inanılır. Araştırmacılar parçacık polarizasyonunun kompleks dielektrik sabitiyle ilgili olduğunu belirtmişlerdir.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E} - \mathcal{E}$$
(3.8)

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

Polarizasyondaki iki parametrenin, yüksek ER davranışı için anahtar olabileceği düsünülmektedir. Bu mekanizma ile yüksek ER aktif materyallerin ara yüzey polarizasyon yöntemi ve tüm ER aktif davranışları açıklanabilmektedir. ER akışkanlarda parçacıkların polarizasyon özelliği ve iletkenlik önemli rol oynamaktadır. Hao [57] ER etkinin ara yüzey polarizasyonu ile ilgili olduğunu ve ara yüzey polarizasyonunun ER akışkanın iletkenliği ve dielektrik sabiti tarafından belirlendiğini belirtmiştir. Hao'nun TiO₂ süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada yüksek dielektrik sabitinden dolayı iyi bir ER etki gözlenememiştir. Cünkü yüksek dielektrik sabitine sahip taneciklerde E altında yüksek dielektrik kaybı meydana gelmektedir. Yang ve arkadaşları bakır ftalosiyanin ile dop ettikleri TiO₂'in silikon yağı içerisindeki süspansiyonlarında, daha düşük dielektrik sabitine sahip olması nedeniyle yüksek ER etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir [58]. Otsubo, silika süspansiyonlarının yüksek dielektrik sabitinden dolayı yüzeylerine su absorplamalarının ER performans için önemli bir faktör olduğunu bulmuştur [59]. Gehin ve arkadaşları 10⁻⁹ Sm⁻¹ iletkenliğe sahip olan silika süspansiyonlarının 1000 Hz frekansta dielektrik sabitinin 2,68 olduğunu bulmuşlardır ve iyi bir ER performans gözlemlediklerini rapor etmişlerdir [60].

3.10.6. Tanecik hacim kesri

ER akışkanlar yalıtkan yağ içerisinde dağılmış taneciklerden oluşmuşlardır. Yalıtkan yağ içerisinde dağılmış ER aktif taneciklerin miktarının ölçüsü de tanecik hacim kesridir. Yağ içerisinde dağılmış taneciklerin miktarı arttıkça ER aktivitesi de artar fakat bununda bir sınırı vardır. Süspansiyon çok derişik olduğunda pasta kıvamını alır. Koloidal kararsızlık göstermeye başlar. E = 0 kV/mm iken dahi süspansiyon katı halde bulunabilir. E = 0 kV/mm iken ER akış süresi kısa, $E \neq 0$ kV/mm iken ise akış süresinin uzun olması istenir.

E uygulandığında süspansiyonda büyük bir ER karşılığı alabilmek için, hacim kesrinin çok yüksek olmadığı çökelmeye karşı kararlı bir süspansiyona ihtiyaç vardır. ER akışkanı hazırlamaktaki güçlüklerden birisi de uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökelmeye karşı direncinin korunamamasıdır.

Bir ER süspansiyonda okunan gerilim ve viskozitenin büyüklüğünün değişimi tanecik hacim kesrine bağlıdır. Şahin ve arkadaşlarının polipirol süspansiyonları ile yaptıkları çalışmada hacim kesri arttıkça ER aktivitenin arttığı rapor edilmiştir [61]. Bu artış hacim kesrinin artmasıyla polarizasyon kuvvetlerinin artış göstermesi ve buna bağlı olarak ER aktivitenin artışını ifade eder.

3.10.7. Sıcaklık

Sıcaklık etkisi ER etkiyi değerlendirmek için çok önemli parametrelerden biridir. Sıcaklığın ER akışkan üzerine etkisi iki şekilde açıklanmaktadır. Birincisi ER akışkan için sıcaklık, parçacıkların polarizasyonunu değiştirebilir. İkincisi ise Brown hareketleridir. Sıcaklık taneciklerin çarpışma sayısının artmasını sağlar. Dolayısıyla yüksek sıcaklıkta Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı yeterince zayıf hale gelirse, bu durum ER etkinin azalmasına neden olur. Eğer sıcaklık aşırı bir şekilde artarsa ER etki için sıcaklık baskın bir faktör olur. Ancak süspansiyonlarda Brown etkisi gözlenmez.

ER aktivite üzerine sıcaklığın etkisi karmaşıktır. Bu konuda literatürde yapılan çalışmalarda çelişkiler gözlenmiştir. Yılmaz ve arkadaşlarının polimetilmetakrilatblok-polisitren/silikon yağı sistemi ile yaptıkları çalışmada, 25–125°C sıcaklık aralığında kayma geriliminin sıcaklık ile değişimini incelemişlerdir [55]. Kayma geriliminin artan sıcaklık ile azaldığını belirtmişlerdir. 25–125°C aralığında kayma gerilimi kaybı hesaplanmıştır. %20 polimetilmetakrilat-blok-polisitren/silikon yağı hazırlanan süspansiyonların minimum kayma gerilimi kaybı 140 Pa bulunmuştur. Liu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada ise 25–95°C sıcaklık aralığında sıcaklık arttıkça ER aktivitenin arttığını rapor etmişlerdir [62]. Yaş ER süspansiyonların (polar bir sıvı ilavesinden sonra ER aktivite gösterebilen sistemler) -20 ile +70°C arasında suyun donması ve buharlaşması ihtimalinden dolayı dar bir sıcaklık çalışma aralığına sahip olduğuna inanılır. Susuz ER süspansiyonlarında (polar bir sıvı ilavesine gerek kalmaksızın ER aktivite gösterebilen sistemler) ise geniş bir çalışma sıcaklık aralığı mevcut olup, bununla beraber, yüksek sıcaklıkta büyük iletkenlik sağlanamaz ve çoğu susuz ER akışkanlar ise iyonik materyallerden yapılmıştır [13].

3.10.8. Promoter

ER akışkanlar elektriksel bozunmayı engellemek için dispersiyon ortamı olarak iletken olmayan sıvılara ihtiyaç duyarlar. Fakat çoğu zaman da ER etkiyi artırmak veya bazı durumlarda ER etkiyi gözleyebilmek için eser miktarda su veya başka polar sıvılara ihtiyaçları vardır. Bu tür sıvılara promoter (teşvik edici) adı verilir. Bu sıvılar süspansiyon içerisinde polarizasyonu sağlar ve akışkanı ER aktif hale getirir. Çoğu ER akışkanlar yapılarında %0,01 ile %5 arasında promoter içermektedir. Çoğu durumlarda katkı maddeleri önemlidir. Block, katkı maddelerinden su, asit (organik ve inorganik) alkali, tuz ve yüzey aktif maddelerin yaygın olarak kullanıldığını rapor etmiştir [56].

Uygulanan E karşı tepki gösterebilmek ve büyük miktarlarda ER etki oluşturabilmek için bazı organik taneciklerin oluşturduğu süspansiyon ortamında küçük miktarlarda su gibi polar bir maddenin varlığına ihtiyaç vardır. Bununla birlikte suyun varlığı süspansiyon ortamının iletkenliğini artırır. Fakat ER sıvıların uygulama alanlarında güçlükler doğurur.

1985 yılından önce ER akışkanların karşılık vermesinde suyun anahtar bir rol oynadığı düşünülüyordu. 1985 yılında Block ve Kelly ER aktivite için eser miktarda su veya herhangi polar sıvıya ihtiyaç göstermeyen susuz ER akışkanları da geliştirdiler. Son zamanlarda sentezlenen iletken polimer kompozitler sayesinde yaş ER sistemlerin yerini kuru ER sistemler almıştır [45].

3.10.9. Kolloidal kararlılık

ER akışkanların uygulamaları açısından karşılaşılan en büyük sorunlar kolloidal kararsızlık ve tortu bırakmadır. Kararlı bir kolloidal dispersiyonun uzun bir zaman aralığında dispers olmuş fazı dağılma ortamında asılı kalabilmelidir.

ER aktivitenin bir süspansiyondaki tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Süspansiyona bir E uygulandığında, bu etkileşimler sonucunda tanecikler zincir yapısı oluşturur. Süspansiyon yapısının yerçekimine karşı dayanıklı ve kolloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilmektedir. Literatürde ER aktivite gösteren tanecik büyüklükleri 0,1–100 µm arasında olduğu belirtilmiştir [63].

3.10.10. Tanecik boyutu

Süspansiyon yapısının yerçekimine karşı dayanıklı ve kolloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük ve geniş yüzey alanları sayesinde tanecikler arası etkileşimlerin büyük olması tercih edilmektedir. Literatürde ER aktivite gösteren tanecik büyüklükleri 0,1–100 µm arasında olduğu rapor edilmiştir [63].

3.10.11. ER akışkanların verimi

ER verimi, E uygulanması ile viskozitede meydana gelen bağıl artış olarak ifade edilir. ER etkinin pratik uygulamaları için aranan özellik, akışkanın en düşük elektrik alanda mümkün olabilen en yüksek elektro-viskoziteye sahip olabilmesidir [64]. ER viskozite, Eş. 3.9 ile tanımlanırsa;

$$\Delta \eta = \eta_E - \eta_0 \tag{3.9}$$

ER etkinin verimi;

$$e = \frac{\Delta \eta_E}{\eta_0} \tag{3.10}$$

şeklinde ifade edilir.

Eşitlik 3.10'da kullanılan;

 η_E = Süspansiyonun E \neq 0 kV şartlarındaki viskozitesi η_0 = Süspansiyonun E = 0 kV şartlarındaki viskozitesi e = ER verimi

 η_E değeri, belli bir tanecik hacim kesrinde uygulanan E ile birlikte, taneciklerden oluşan zincir benzeri yapıların kayma değerindeki dirence bağlıdır. Tanecikler yokken taşıyıcı sıvının η_0 ve η_E viskoziteleri ihmal edilebilir ve E = 0 kV olduğunda ortamın ER verimi; e= ($\eta_E - \eta_0$)/ $\eta_0 = 0$ dır. Ortama tanecikler gönderildiğinde, ER etki pozitifse $\eta_E > \eta_0$ olacaktır. Çünkü E varlığında tanecikler arasında zincir yapısı oluştuğundan viskozite artacak dolayısıyla e > 0 olacaktır. Viskozite değerindeki ve dolayısıyla ER verimindeki artış, süspansiyonun hacim kesri ile de doğru orantılıdır. Ancak bu artış belli bir hacim kesri değerinden sonra ER veriminde azalmaya sebep olur [65].

Lengalova ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [64], Mg(OH)₂, Al(OH)₃, TiO₂, talk ve PAn ile hazırlanan süspansiyonların ER verimi incelenmiştir. E = 2,5 kV/mm E uygulandığında yüksek viskozite değeri gösteren Mg(OH)₂' in ER veriminin çok düşük olduğu gözlenmiş bunun sebebi olarak ise, E = 0 durumunda Mg(OH)₂' in viskozitesinin çok yüksek olması gösterilmiştir. PAn' in ise en yüksek ER verim sergilediği vurgulanmıştır. Ayrıca süspansiyonların ER verimi üzerine tanecik şekli ve büyüklüğünün de etkili olduğu, granüllü yapıdaki Al(OH)₃ ve küresel yapıdaki TiO₂ parçacıklarının Newtonian akış sergilediği, asimetrik tanecikli Mg(OH)₂' in ise pseudoplastik davranış sergilediği vurgulanmıştır.

3.11. Sürünme Testleri

Sürünme uzun süre gerilim altında kalmaktan dolayı malzemenin içinde tersinmez deformasyonların birikmesi sonucu malzemedeki yapı taşlarının birbiri üzerine akmasına denir. Polimerlerde ilginç olan durum, bir polimerin aynı anda hem viskoz hem de elastik deformasyon gösterebilmesidir. Bu nedenle polimerdeki sürünme (creep) olayı visko-elastik karakterdedir [66]. Polimerlerin, özellikle amorf polimerlerin, zaman bağımlı mekanik davranışları, moleküllerin birbiriyle olan karmaşık ilişkisinden kaynaklanmaktadır. Visko-elastik davranışı açıklamak için elastik viskoz deformasyonları birleştiren basit bir model kullanılır. Bu elastik deformasyon bir yay örneği ile (zamana bağımsız) ve viskoz deformasyon yağ kutusu örneği ile (zamana bağımlı) gösterilir. Bu iki deformasyon mekanik benzetmelerin seri ve paralel bağlanması sonucu Maxwell ve Voigt-Kelvin modelleri elde edilir. Visko-elastik deformasyon için bu iki mekanik benzetme kullanılmaktadır. Bu modelleri tanımlayan eşitlikler aşağıda verilmiştir [67].

a) Elastik deformasyon; $\tau = E\varepsilon$ (3.11)

b) Viskoz deformasyon;

$$\tau = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$
(3.12)

c) Maxwell modeli;

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \left(\frac{1}{E}\right) \left(\frac{d\tau}{dt}\right) + \frac{\tau}{\eta}$$
(3.13)

d) Voigt Kelvin modeli;

$$\tau = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \tag{3.14}$$

Bu eşitliklerde;

- ε: Gerinim
- η: Viskozite
- τ: Gerilim
- E: Elastik modül
- t: Zaman olarak tanımlanır.

Maxwell modelinde gerilim altında elastik ve viskoz deformasyonlar beraber oluşacaktır. Elastik deformasyon hızlı olurken viskoz deformasyon yavaş olur. Gerilim kaldırıldığında, yay (elastik) eski konumuna gelecek fakat yağ kutusundaki gerilim aynen kalacaktır.

Voigt-Kelvin modelinde ise durum biraz değişiktir. Maxwell modelinde yayın gerilimine karşı tepkisi anında olurken Voigt-Kelvin' de yay yağ kutusuna bağlı olarak gecikmiş bir tepki gösterir. Bu model, polimerin karmaşık yapısını gerilim altında daha iyi tanımlamaktadır. Gerilim uygulandığında yay dengeye gelirken, yağ kutusunun buna karşı göstereceği sönümleme direnci elastik deformasyonu geciktirecektir. Bu davranışa kısaca visko-elastik deformasyon denir. Bu model belirli bir zaman aralığında deformasyon başlangıcı (t_b) ve deformasyon sonlanması (t_s) zamanı olarak Şekil 3.6a' da şematik gösterilmiştir.

Sürüme olayını daha iyi tanımlayabilecek mekanik model Maxwell ve Voigt-Kelvin modellerinin karışımıdır. Bu iki modeli birbiriyle arka arkaya seri ve paralel bağlayarak ideal visko-elastik model açıklanabilir. Şekil 3.6b' de seri bağlı model, gösterilmiştir [68].



Şekil 3.6. a) Voigt-Kelvin modeli b) Maxwell ve Voigt-Kelvin modelin seri bağlı şematik gösterimi

Şekil 3.7' de gösterilen bir polimer için tipik bir sürünme-geri kazanma profili eğrisidir. Eğrinin ana bölgeleri polimerik malzemenin uygulanan gerilime karşı gösterdiği tepkinin başlangıç (t_b) ve bitiş (t_s) noktaları ile tanımlanır. Polimer üzerine t_b noktasına gerilimin uygulanmaya başlanmasıyla malzeme anında uzama veya deformasyon gösterir, bu deformasyon elastiktir. Ardından, sürünmenin gözlendiği visko-elastik ve viskoz akışların gerçekleştiği bölgeye ulaşılır. Bu olay hızlı gerçekleşir ancak hemen ardından lineer denge bölgesine malzeme ulaşır. Bu eğri üzerine ekstrapole edilmiş noktalarla gösterilmiştir. Uygulanan gerilimin t_s noktasında sona erdirilmesinin ardından hemen tersinir elastik yenileme gerçekleşir ve gerinim de çok hızlı bir düşüşe yol açar. Testin ilerleyen zamanlarında zamanbağımlı tersinir visko-elastik yenilenme meydana gelir. Ancak bu yenilenme daha yavaş bir hızda cereyan eder. Malzeme üzerindeki nihai gerinim başlangıçta uygulanan gerinimden daha büyük görünüyorsa, malzeme üzerinde tersinmez, kalıcı ve yenilenemez bir viskoz akışın gerçekleştiği sonucuna varılır [69].



Şekil 3.7. Bir polimerin sürünme-geri kazanma profil eğrileri

3.12. ER Akışkanların Potansiyel Uygulama Alanları

ER akışkanların ilk gelişimi oldukça yavaştı. Çünkü bu akışkanların içerisinde su bulunuyordu ve yüksek sıcaklıkta fonksiyonlarını yitiriyordu. ER akışkanın gelişimi için fizik, kimya, mühendislik ve matematik alanlarında ortak bir gelişmeye ihtiyaç vardı ve o zaman için bu sağlanamadı. ER akışkan Winslow tarafından icat edildiği zaman çok ilginç olmasına rağmen, çok az ticari üretimleri ve aletleri oluştu. Bunun nedenleri;

- Kayma geriliminin yeterince yüksek olmaması
- Yeterli çalışma sıcaklığı aralığının olmayışı
- ER süspansiyonların koloidal kararlılığının düşük olması ve tortu bırakması
- ER etkinin kontrolü için teknoloji eksikliğinin bulunması

Bunların birçoğunun çözümü ise son zamanlarda bulundu. Şimdiye kadar ER akışkanların birçok patentleri alınmıştır. Şok absorplayıcılar, debriyaj ve fren sistemleri [70], titreşim sönümleyiciler [71,72], hidrolik valfler [73], aktivatörler [74], binaların temelinde [75], robotlar ve yapay organlar [76] gibi kullanım alanları önerilmiştir. Bunlara ilave olarak, fotonik kristal algılayıcı, lamba anahtarı, mekanik cilalayıcı, monitörler, mürekkepli yazıcılar, mekanik algılayıcılar ya da sismograflar gibi ER akışkanların kullanılacağı birçok alan gelecekte geliştirilecektir [13].

ER akışkanlar potansiyel uygulama alanları çok geniş olan akıllı materyallerdir. Heterojen ER akışkanlar üzerine yapılan çalışmalar literatürde önemli bir yere sahiptir. Fakat heterojen ER akışkanlarda taneciklerin artık bırakması uygulama alanları için sınırlayıcı bir faktördür. Son zamanlarda geliştirilen homojen ER akışkanlar geniş çalışma sıcaklık aralığının heterojen ER akışkanlardan daha üstün olduğu gözlenmiştir.

ER akışkan kolay ve hızlı bir şekilde sıvı halden katı hale dönüşmekte ve tersinir olarak bir elektrik alanda bu davranışı sergileyebilmektedirler. Böylece mekanik ve elektronik ara birimlerde taşıyıcı ve kontrol sıvısı olarak kullanılabilirler.

Gelecekteki çalışmalar yüksek performanslı ER akışkanların güçlü bir ER etki vermesi ve çökelme problemlerinin giderilmesi üzerine olacaktır. ER etkinin mekanizması için fiziksel modeller önerilecek ve ER aygıtlar için düzenlenecektir. ER akışkan hazırlanmasındaki güçlükler kesin olarak giderilerek, ER aletler hızla ticarileştirilecektir. ER sensörler, ER sönümleyici sistemler, ER mürekkepli yazıcı ve ER cilalayıcılar gibi yarı iletken endüstriyel kısımlar öncülük edeceklerdir. Çünkü bu aletlerle aşırı miktarda ER akışkana gerek olmadan, endüstriyel olarak uzun bir süre kullanım imkanı olabilecektir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Alet, Cihaz ve Teknikler ile Polimer ve Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.4.1. Vakum etüvü

Farklı bileşenlerdeki kompozit numuneleri ve homopolimer 100 mbar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus D-6540 Hanau Model vakum etüvünde 70°C de kurutuldu.

4.4.2. Öğütme işlemi

Vakum etüvünde kurutulmuş olan PIN homopolimeri ve %47 (K1), %57(K2), %68 (K3), %78 (K4) ve %89 (K5) olmak üzere beş farklı yüzdede PIN içeren PIN/PE kompozitleri 24 saat, süreyle Gazi Üniversitesi Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında üç boyutlu (X, Y, Z eksenlerinde dönebilen) Turbula marka bir değirmen kullanılarak öğütüldü.

4.4.3. Tanecik boyutu ölçümleri

Toz haline getirilmiş PIN ve K1-K5 kompozitlerin tanecik büyüklüğü, Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü'nde Malvern Mastersizer E version 1.2 b, He-Ne lazer kaynağına sahip Dinamik Işık Saçılımı Spektrometresi ile tayin edildi. Bu teknikte monokromatik (Lazer) ışık kaynağı numunenin bulunduğu hücre içerisine gönderilir ve saçılan ışığın şiddetinden tanecik boyutu hesaplanır.

4.4.4. Süspansiyon hazırlanması

Öğütülerek belirli tanecik büyüklüğüne getirilen PIN ve kompozitlerin, silikon yağı (SO) içerisinde ($\phi = \%5, \%10, \%15, \%20, \%25$) süspansiyonları hazırlandı ve çökelme kararlılıklarına bakıldı. Ardından ER çalışmalara geçildi.

4.4.5. Çökelme kararlılığı

Polindol ve farklı yüzdelerde PIN içeren kompozitlerin kolloidal kararlılıklarının tayini amacıyla SO içerisinde %5 hacim kesirlerinde hazırlanan süspansiyonlar, 25°C' deki sabit sıcaklık su banyosunda 20 gün süreyle bekletildi. Her gün süspansiyonlardaki çökelme miktarı ölçülerek 20 gün sonunda en az çökme gerçekleşmiş olan kompozit bileşimi belirlendi. Kolloidal kararlılığa hacim kesirinin etkisini araştırmak amacıyla en kararlı bileşimdeki kompozitten çeşitli hacim kesirlerinde hazırlanan süspansiyonlar ($\phi = \%10, \%15, \%20$ ve %25) 25°C' de 20 gün süreyle bekletildi. 20 gün sonunda en kararlı hacim kesri belirlenerek ardından ER çalışmalara geçildi.

4.4.6. Akış ölçümleri

Süspansiyonların akış ölçümleri iki paralel pirinç plaka elektrot arasında 0,0-7,0 kV/mm aralığında 0,5 kV/mm artışlarla değişen değerlerdeki elektrik alanda, akış süreleri bir dijital kronometre ile ölçülerek belirlendi, çizilen grafiklerden akış eşik (E_t) enerjileri belirlendi. Akış ölçümlerinde elektrot genişliği 1,0 cm elektrotlar arası mesafe 0,5 cm, elektrotlar arasındaki madde yüksekliği 5,0 cm ve ölçüm yapılan sıcaklık 25°C olarak kayıt edildi. Elektrik alan uygulandığında 0-10 kV aralığında güç üretebilen yüksek gerilim kaynağı kullanıldı (Fug Electronics, HCL 14, Almanya).

4.4.7. Elektroreometre ile yapılan ölçümler

Paralel plaka elektrotlar ile ER açıdan aktif oldukları belirlenen ve eşik enerjileri tespit edilen süspansiyonların, ER aktiviteleri üzerinde kayma hızı, hacim kesri, sıcaklık, zaman, elektrik alan kuvveti, tanecik büyüklüğü ve frekansın etkileri araştırıldı. Bu amaçla Thermo-Haake RS600 model, $0,001-1,500 \text{ s}^{-1}$ aralığında kayma hızı uygulayabilen, 35 mm çapında paralel plakaları olan tork elektroreometresi kullanıldı. Hacimce dört farklı yüzde de hazırlanan

süspansiyonların ER davranışları; çeşitli elektrik alan kuvvetleri, kayma hızları, sıcaklık, zaman ve frekans aralıklarında ölçülerek değerlendirildi.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

5.1. Tanecik Boyutu Ölçümleri

Elektroreolojik çalışmalarda tanecik büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. ER etkinin tanecikler arası etkileşimden kaynaklandığı, oluşan bu etkileşimler sonucunda taneciklerin zincir yapısı oluşturdukları bilinmektedir. ER süspansiyonun oluşturduğu yapının yerçekimine karşı dirençli olabilmesi ve geniş bir yüzey alanına ulaşarak E altında yüksek polarizasyon gösterebilmesi için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilmektedir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda ER aktivite gösteren maddelerin tanecik büyüklüklerinin mikron boyutta olması gerektiğini belirtmişlerdir. Tau ve arkadaşları [77] ile Kojima ve arkadaşları [78] 15 µm–50 µm büyüklüğündeki taneciklerin ER özelliklerini incelemişler ve yüksek ER aktivite elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca literatürde ER aktivite gösteren parçacıkların 0,1-100 µm arasında olması gerektiği de rapor edilmiştir [63].

Kompozitlerin tanecik boyutunun küçültülmesi ve bir seri tanecik boyutu elde edebilmek amacıyla, üç boyutlu bir değirmende PIN homopolimeri ve %47 (K1), %57 (K2), %68 (K3), %78 (K4), ve %89 (K5), olmak üzere beş farklı yüzdede PIN içeren PIN/PE kompozitleri 24 saat süreyle öğütüldü.. Ölçümler sırasında tanecikler arası topaklanmaların önüne geçmek için numuneler bir taraftan mekanik olarak karıştırılırken bir taraftan da belirli sürelerle ultrasonik dalgalara maruz bırakıldı. Elde edilen tanecik boyutu dağılımı sonuçları topluca Çizelge 1 de ve elde edilen grafikler ise ayrı ayrı Ek 1–6 da verilmiştir. Bu verilere göre kompozitlerin ortalama tanecik büyüklüklerinin ($d_{(0,5)}$) 4,31–44,35 µm arasında değiştiği, PIN'in $d_{(0,5)}$ ' inin ise 4,43 µm olduğu tespit edildi. Polimerlerin bütün karakterizasyon işlemleri ile ER ölçümleri bu tanecik boyutlarında gerçekleştirildi. Ayrıca öğütme işlemleri esnasında kompozitler arasında PIN içeriği artıkça kompozitlerin ortalama tanecik boyutunun küçüldüğü tespit edildi.

Tanecik büyüklükleri	$(d_{0,5})$	$(d_{0,1})$	$(d_{0,9})$
Numune	(µm)	(µm)	(µm)
K1 (%47 PIN/%53 PE)	44,35	15,44	115,92
K2 (%57 PIN/%43 PE)	15,23	0,71	49,93
K3 (%68 PIN/%32 PE)	9,68	0,69	42,17
K4 (%78 PIN/%22 PE)	6,53	0,67	32,45
K5 (%89 PIN/%11 PE)	4,31	0,64	36,41
PIN	4,43	0,71	37,11

Çizelge 5.1 Numunelerin tanecik büyüklükleri

5.2. Süspansiyonların Kolloidal Kararlılıklarının Belirlenmesi

Elektroreolojik akışkanlarda aranan en önemli özelliklerden birisi çökelme kararlılığıdır. ER akışkanların uzun süre ve çeşitli çevre şartlarında çökelme göstermemeleri ve tortu bırakmamaları istenir. ER aktivitenin bir süspansiyondaki tanecikler arası etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Süspansiyona bir elektrik alan kuvveti (E) uygulandığında, bu etkileşimler sonucu tanecikler zincir yapısı oluşturur. Süspansiyon yapısının çökelmeye karşı kolloidal olarak kararlı olması için tanecik boyutunun küçük olması tercih edilir.

Polimerlerin kolloidal kararlılıklarının tayini amacıyla SO içerisinde hazırlanan süspansiyonlar, 25°C'daki sabit sıcaklıktaki su banyosunda bekletildi. Kolloidal kararlılıkta; PIN ve %47 (K1), %57 (K2), %68 (K3), %78 (K4), %89 (K5) PIN içeren PIN/PE kompozitleriyle hazırlanan $\phi = \%5$ ' lik süspansiyonlarda kompozit içerisindeki PIN miktarının etkisi incelenerek en kararlı olan süspansiyon tespit edildi. En kararlı PIN içeriği olan kompozitten $\phi = \%10$, %15, %20 ve %25'lik hacim kesirlerinde hazırlanan süspansiyonlarda ise hacim kesirinin etkisi, incelendi. İlk çökelmenin görüldüğü an süspansiyonun kolloidal kararısızlık göstermeye başladığı an olarak kayıt edildi. İlk çökme başladıktan sonra kolloidal kararlılık ölçümlerine devam edildiğinde, sabit hacim kesirlerinde hazırlanan kompozitlerde PE miktarı arttıkça kolloidal kararlılığın azaldığı tespit edildi.

Kolloidal kararlılığa kompozit bileşiminin etkisi Şekil 5.1'de, hacim kesrinin etkisi Şekil 5.2' de verildi.

Şekillerde görülen çökelme kararlılığı oranları (ÇKO) hesaplanırken Eş. 5.1 kullanıldı.

Çökelme Kararlılığı Oranı =
$$\frac{b}{(a+b)} \times 100$$
 (5.1)

a: Silikon yağı yüksekliği b: ER akışkan yüksekliği

Sonuçlara kompozit malzemelerin tanecik boyutlarındaki değişimler açısından bakıldığında, tanecik boyutları birbirlerine yakın olduğundan belirleyici bir etki gözlenemedi. Kolloidal kararlılık üzerinde etkin olan faktörlerden bir tanesi de dağılan faz ile dağıtıcı faz arasındaki yoğunluk farkıdır. Yoğunluklar açısından kolloidal kararlılığa bakıldığında PIN in yoğunluğu (0,67 g/cm³) silikon yağının yoğunluğundan (0,96 g/cm³) düşük olduğundan Stoke yasasına [80] uygun olarak PIN' in kolloidal kararlılığının yüksek çıkması beklenilen bir sonuçtur. Kompozit malzemelerin yoğunlukları arttıkça yer çekimine karışı kararsızlıkları da artmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2' de verilmiştir. Sadece K5/SO süspansiyon sistemi için kolloidal kararlılığı oranının 20 gün süre boyunca %88' in üzerinde kaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.2). Bu da endüstriyel uygulamalar açısından istenilen bir durumdur. Benzer sonuçlar literatürde de çeşitli araştırmacılar tarafından çeşitli süspansiyon sistemleri için rapor edilmiştir [81, 82].

Hacim kesrinin etkisi incelendiğinde ise, hacim kesri fazla olan süspansiyonların daha yavaş, kütlece hacim kesri az olan süspansiyonların ise daha hızlı bir süreçte çöktükleri gözlenmiştir. Genellikle hacim kesri arttıkça süspansiyon içerisindeki tanecik sayısı da artacağından yer çekimi etkisiyle çökme hızının ve çöken tanecik sayısının artması beklenmektedir. Ancak PIN/PE kompozitindeki taneciklerin statik elektriklenme özelliğinden dolayı tanecik sayısı arttıkça tanecikler arası itme kuvvetleri artarak süspansiyonu daha kararlı kıldıkları belirlendi. PIN/PE/SO sistemlerinden oluşan süspansiyonların kollodial kararlılıkları topluca değerlendirildiğinde en yüksek koloidal kararlılık değerleri K5 (%89 PIN, %11 PE) kodlu numunede gözlendiğinden bundan sonra yürütülen ER deneylerinde genellikle bu numune üzerinden çalışılmalar yürütülmüş, PIN [83] ve literatür ile kıyaslanarak sonuçlar yorumlanmıştır.

Numune	Yoğunluk (g/cm ³)	$d_{(0,5)}(\mu m)$	ÇKO (%)
K1	0,91	44,35	31,19
K2	0,78	13,89	40,21
К3	0,73	9,68	51,93
K4	0,71	6,53	61,87
K5	0,69	4,31	74,24
PIN	0,67	4,43	78,8

Çizelge 5.2. PIN ve PIN/PE kompozitlerin yoğunlukları, tanecik boyutu ve 20. gündeki çökelme kararlılıkları oranları ($\phi = \%5$)

 $d_{(PE)} = 0.915 \text{ g/cm}^3$



Şekil 5.1. Koloidal kararlılığa kompozit bileşiminin etkisi T= 25°C



Şekil 5.2. Kolloidal kararlılığa hacim kesrinin etkisi. Numune: K5, T = 25°C

5.3. Paralel Plaka Elektrotlar ile Yapılan Elektroreolojik Ölçümler

Çeşitli hacim kesirlerinde hazırlanan K5/SO numunelerinin paralel plaka elektrotlar arasındaki akış ölçümleri oda sıcaklığında yapıldı. Paralel plaka elektrotlar arasındaki bir ER aktif akışkanın E varlığındaki ($E\neq0$) ve yokluğundaki (E=0) akış durumu Şekil 5.3' te görülmektedir.



Şekil 5.3. Paralel plaka elektrotlarda ERA' nın akış durumu (a) $E \neq 0$ (b) E = 0

Şekil 5.3' te görüldüğü gibi elektrotlar arasında elektrik alan uygulandığında (a durumu), akışkan katımsı bir hal almakta ve non-Newtonian bir reolojik davranış

sergilemektedir. Elektrik alan uzaklaştırıldığında ise (b durumu) akışkan Newton yasasına uygun olarak elektrotlar arasında akmaktadır.

Bu çalışmada kolloidal kararlılığı en fazla olan K5/SO sistemi için farklı hacim kesirlerindeki ($\phi = \%10, \%15, \%20, \%25$) süspansiyonlar üzerine elektrik alanın etkisi incelendi. Sekil 5.3 te sematik olarak gösterilen paralel plaka elektrotlar arasında E = 0,0-3,5 kV/mm aralığında 0,5 kV/mm artışıyla değişen değerlerdeki E uvgulanarak deneyler yapıldı. Yapılan çalışmalarda artan süspansiyon hacim kesri ile elektrot arasındaki süspansiyonun akış süresinin de arttığı gözlendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4 te görülmektedir. K5/SO süspansiyon sistemi için en düşük akış süresi $\phi = \%10$ 'luk süspansiyonda t = 1,32 s olarak belirlendi. En yüksek akış süresi ise $\phi = \%25$ lik süspansiyonda t = 70 s olarak tespit edildi. t = 70 s den sonra süspansiyonun elektrotlar arsında oluşturduğu köprüden dolayı akış tamamen kesildi ve daha uzun süre beklemelerde akış gerçekleşmedi. Bu da süspansiyonların hacim kesri arttıkça asılı taneciklerin E etkisi ile daha güçlü polarize olabilmeleri ve E indüklenmis polarizasyon göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan K5 kompoziti için çeşitli \u00f6 değerlerinde Şekil 5.4 ten elde edilen eşik enerjisi (Et) değerleri (süspansiyonun uygulanan dış E kuvvetini algılamaya başladığı E değerleri) sırasıyla: (E_t = 3,0 kV/mm)_{$\phi=10}>(E_t = 2,75 kV/mm)_{<math>\phi=15}>(E_t = 2,25$ </sub></sub> $kV/mm)_{\phi=20}$ (E_t = 2,0 kV/mm)_{\phi=25} şeklinde değişmektedir. Görüldüğü gibi süspansiyonda hacim kesri arttıkça, E_t değerleri beklenildiği şekilde daha küçük E kuvvetlerine kaymaktadır. Erol [83] un poliindol/montmorillonit nanokompozit/SO sistemi üzerine yaptığı çalışmada PIN/O-MMT/SO için E_t = 0,33 kV/mm olarak rapor edilmiştir. Ayrıca Erol yukarıdaki sistemi ile ilgi yorumlarında sabit E kuvvetinde kütlece yüzde derişim arttıkça süspansiyonların akış sürelerinin arttığını, düşük E değerlerinde akış sürelerinde çok düşük artışlar gözlenirken, belirli bir E_t değerden sonra akış sürelerinin keskin bir şekilde artış sergilediğini rapor etmiştir.



Şekil 5.4. K5/SO süspansiyon sistemi için akış süresinin E ile değişimi, \u03c8 = %10, %15, %20, %25 T=25°C

5.4. Elektroreometre ile Yapılan Elektroreolojik Ölçümler

5.4.1. ER verimi üzerine hacim kesrinin etkisi

ER verimi büyük ölçüde süspansiyon içindeki taneciklerin akış özelliklerinden ve kutuplanabilirliklerinden etkilenir. Viskozite değerindeki ve dolayısıyla ER verimindeki artış, süspansiyonun hacim kesri ile de doğru orantılıdır. Ancak bu artış belli bir hacim kesri değerinden sonra ER veriminde azalmaya sebep olur [65].

$$\Delta \eta_{\text{ER}} = \eta_{\text{E}\neq0} - \eta_{\text{E}=0} \tag{5.2}$$

$$ER \ verimi = (\Delta \eta_{\rm ER} / \eta_{\rm E=0}) \tag{5.3}$$

ER verimi üzerine, dört farklı hacim kesrinde ($\phi = \%10, \%15, \%20, \%25$) hazırlanan %89 PIN/%11PE (K5) kompozitinin SO içerisindeki süspansiyonun etkisi incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.5' de verildi. Süspansiyonun hacim kesri arttıkça ER veriminin de düzenli bir şekilde arttığı gözlendi ve $\phi = 25\%$ hacim kesrinde 30,46 ER verimi değerine ulaşıldı. Elektroreometre ile K1, K2, K3 ve K4 kompozitleri için yapılan bundan sonraki ER çalışmalarda da $\phi = \%25$ 'lik süspansiyonlar kullanıldı.



Şekil 5.5. K5 için ER verimi üzerine hacim kesri etkisi $d_{(0,5)} = 4,31 \ \mu\text{m}, E = 0 \ \text{ve} E = 3,5 \ \text{kV/mm}, \ \dot{\gamma} = 0,2 \ \text{s}^{-1}, \ \text{T} = 25 \ \text{c}$

5.4.2. Hacim kesrinin viskozite üzerine etkisi

Viskozitenin hacim kesri ile yükselme eğilimi parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Elektrik alan ile polarizasyon kuvvetleri arasındaki bağıntı şu şekilde verilmektedir [84].

$$F = \frac{\varepsilon_2 r^6 E^2}{\rho^4} \tag{5.4}$$

Bu eşitlikte:

F = Polarizasyon kuvveti

- ε_2 = Taneciklerin dielektrik sabiti
- r = Tanecik yarıçapı
- E = Elektrik alan kuvveti

 ρ =Tanecikler arası mesafe olarak tanımlanır.

Bu eşitliğe göre parçacıklar arası mesafenin azalması ile parçacıklar arası polarizasyon kuvvetleri artmakta buna bağlı olarak da viskozitede artış görülmektedir.

Yapılan çalışmalarda elektrik alan kuvveti altında tanecikler arası etkileşimin artması sonucu, tanecik hacim kesri ile lineer [85] veya parabolik [86] olarak sürekli artan bir kayma gerilimi ya da viskozite eğrisi elde edildiği rapor edilmiştir. Bizim yaptığımız deneyler sonucunda da Şekil 5.6' de görüldüğü gibi K5/SO süspansiyon sistemi için hem hacim kesri artışı hem de uygulanan dış elektrik alan kuvveti artışı ile elektrik alan viskozitede lineer artışlar gözlenmiştir. E = 3,5 kV/mm dış elektrik alan kuvveti altında η_E = 1264 Pas değerine ulaşılmıştır. Bu durum tanecikler arası polarizasyon kuvvetlerinin artan hacim kesri ile artmasına atfedilebilir. Benzer çalışmalar literatürde de rapor edilmiştir [82].



Şekil 5.6. Çeşitli elektrik alan kuvvetlerinde viskozitenin hacim kesri ile değişimi. Numune: K5, $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}$, T = 25°C

5.4.3. Hacim kesrinin kayma gerilimi üzerine etkisi

Elektroreolojik akışkanlarda kayma gerilimi (τ), malzemenin akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Süspansiyonun hacim kesri, kayma gerilimi üzerine etki eden en önemli etkenlerden biridir. Akışkan içerisindeki tanecik hacim kesri ne kadar fazla ise, kayma gerilimi o kadar büyüktür. Bir ER akışkanda istenen en ideal kayma gerilimi değeri, onun uygulama amacına bağlı olarak değişir. Örneğin dinamik titreşim sönümleyicilerde, akışkanın yanıt verme süresi ve aşındırıcılığının az olması, akışkanın yüksek kayma gerilimine sahip olmasından çok daha fazla önemlidir [87].

Şekil 5.7'de K5'in 5 farklı hacim kesrindeki süspansiyonlarının $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}$ kayma hızında elde edilen kayma gerilimi–hacim kesri grafiği verilmektedir. Grafikte hacim kesri ve E kuvveti artışına paralel olarak kayma geriliminde artış gözlenmektedir. E = 3,5 kV/mm iken $\phi = \%10$ 'luk K5 süspansiyonu $\tau = 71.8$ Pa kayma gerilimi gösterirken, bu değer $\phi = \%25$ ' lik hacim kesrinde $\tau = 252.6$ Pa değerine çıkmaktadır. Erol [83] un poliindol/montmorillonit nanokompozit/SO sistemi üzerine yaptığı çalışmada PIN için. $\tau = 50,19$ Pa ve PIN/O-MMT/SO için $\tau = 26,6$ Pa olarak rapor edilmiştir.

Ünal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda da benzer sonuçlar rapor edilmiştir. Bu grubun yaptığı polistiren-*blok*-poliizopren kopolimerin ve CaCO₃'ın silikon yağı içerisinde oluşturulduğu süspansiyonlarda yaptıkları çalışmalarda [88, 89] derişim ile kayma gerilimi doğru orantılı olarak artarken, poliizopren-*ko*-poli(tert-bütil metakrilat)/SO, sepiyolit/SO ve poli(Li-terbütil metakrilat) iyonomer/SO süspansiyolar ile ilgili çalışmalarda ise [79, 90, 91] önce lineer bir artış ve daha sonra derişim artışı ile bir azalma rapor edilmiştir. Choi ve arkadaşları da, selüloz fosfat esterleri ile yapmış oldukları çalışmada [92] kayma gerilimi farkının ($\Delta \tau$) derişim ile lineer bir artış gösterdiğini, ayrıca kitosan fosfat ile yapmış oldukları çalışmada ise [93] $\Delta \tau$ değerinin artan ϕ değerleri ile önce bir artış ardından yavaş bir azalma gösterdiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 5.7. Hacim kesrinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: K5, $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}$, T = 25°C, d_(0,5) = 4,31 µm

5.4.4. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi

Elektroreoloji olayı, akışkanların viskozitelerindeki artışa dayanır. Yalıtkan bir sıvı ortamında ER malzemenin dağılmasıyla oluşturulan süspansiyonların, bir E uygulandığı müddetçe viskozitesi artar. E kaldırıldığında ER akışkanlar çoğunlukla Newtonian, nadiren de pseudoplastik davranış sergilerler. Süspansiyonların viskozitesindeki değişimin genel olarak; taneciklerin kutuplaşması sonucunda süspansiyonun mikro yapısında meydana gelen zincir yapısından kaynaklandığı varsayılır. E varlığında ve yokluğunda meydana gelen bu viskozite değişimi geri dönüşümlüdür. E uygulamasından sonra taneciklerin oluşturduğu zincir yapıları ya da kolonları, elektrotlar arasındaki boşlukta milisaniyeden daha hızlı bir sürede oluşur ve böylece viskozite ve kayma gerilimi (ER aktivite) yükselir. Bir kayma kuvveti uygulandığında zincirler kayma kuvvetleri tarafından dağıtılır ve viskozite düşer. Çok yüksek kayma hızı değerlerinde ise süspansiyonun davranışı kayma geriliminden bağımsız hale gelir ve E kuvvetinin yokluğundaki viskozite değerleri gözlenir [65].

K5 kompozitinden hazırlanan $\phi = \%10$, %15, %20, %25 hacim kesrindeki süspansiyonları için alınan ölçümler Şekil 5.8' da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde uygulanan E kuvveti arttıkça kayma gerilimi değerlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek kayma gerilimi değeri $\phi = \%25$ 'lik süspansiyonda $\tau = 252$ Pa ölçülmüştür. Bu da çalışılan PIN/PE/SO sisteminin uygulanan dış E kuvvetini algıladığını ve akıllı malzeme olarak sınıflandırılabileceğini kanıtlamaktadır. Erol [83] un poliindol/montmorillonit nanokompozit/SO sistemi üzerine yaptığı çalışmada E = 0,9 kV/mm' de PIN için. $\tau = 50,19$ Pa nanokompozit için ise $\tau = 26,6$ Pa olarak rapor edilmiştir.



Şekil 5.8. Elektrik alan kuvvetinin kayma gerilimi üzerine etkisi. Numune: K5 $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}, \text{ T} = 25 ^{\circ}\text{C}, \quad d_{(0,5)} = 4.31 \text{ } \mu\text{m}$

Araştırmacılar, Silika-TiO₂ kompozitlerinde silikon yağı ile yaptıkları çalışmada süspansiyonlarının kayma gerilimi değerinin E kuvvetinin karesi ile orantılı olarak artış gösterdiğini rapor etmişlerdir [94]. Foul ve Atten su ile aktive edilmiş mikro kristal yapıdaki selülozun madeni yağ içerisinde oluşturduğu süspansiyonlarda yaptıkları çalışmalarda benzer sonuçlar elde ettiklerini rapor etmişlerdir [95]. Aynı şekilde Ünal ve arkadaşları da poliinden/kaolin kompozitin silikon yağındaki süspansiyonlarında benzer sonuçlar rapor etmişlerdir [96]. Bu nedenle PIN/PE/SO süspansiyon sisteminde kayma gerilimin E^2 ile değişimi de incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.9' da gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi E^2 ile τ çalışılan süspansiyonlarda lineer olarak artış göstermiş ve sonuçlar teorik beklentilere uygun çıkmıştır [85].



Şekil 5.9. Kayma geriliminin elektrik alan kuvvetinin karesiyle değişimi Numune:K5 ($\phi = \%10, \%15, \%20, \%25$) için $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}, \text{ T} = 25^{\circ}\text{C}, d_{(0,5)} = 4.31 \text{ }\mu\text{m}$

5.4.5. Hacim kesrinin polarizasyon kuvvetleri üzerine etkisi

ER özellikleri araştırılan numuneler için Eş. 5.5 kullanılarak hesaplanan E indüklenmiş viskoz kuvvetlerin ($F_{\eta E}$) süspansiyon hacim kesri ile değişimi Şekil 5.10' da verilmiştir.

$$F_{\eta E} = 6\pi \eta_s r^2 \dot{\gamma} \tag{5.5}$$

Bu eşitlikte:

 η_s : süspansiyon viskozitesi,

r : dağılan fazdaki tanecik yarıçapı,

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



Şekil 5.10.Viskoz kuvvetler üzerine hacim kesrinin etkisi. Numune K5, E = 3,5kV/mm $\dot{\gamma}$ = 0,2 s⁻¹, T = 25°C, d_(0,5) = 4,31 µm

Dağılan ve dağıtıcı fazdan oluşan iki bileşenli ER sistemlerinde ER aktiviteden yüzeyler arası polarizasyon sorumludur [13]. K5 numunesi için yapılan ölçümlerde $F_{\eta E}$ artan hacim kesri ile arttığı tespit edilmiştir. Bu davranış elektrik yüklenmiş taneciklerin polarlanabilirliklerindeki artışa atfedilebilir.

Benzer sonuçlar CaCO₃/SO [89] PIN /PVA/SO [97] ve PT/POM/SO [98] sistemleri için de rapor edilmiştir.

K1, K2, K3, K4 ve K5 kompozitlerinden hazırlanan süspansiyon sistemine E = 3,5 kV/mm uygulandığında tanecikler arasında etkin hale gelen $F_{\eta E}$ sebebiyle tanecikler bir araya istiflenerek plakalar arasında E ye dik yönde zincir yapıları oluşturur. Çalışılan 5 kompozit ve daha önce Erol (2008) tarafından çalışılmış olan PIN için elde edilen viskoz kuvvetler değerleri topluca Çizelge 5.3' te verilmiştir [83]. Çizelge incelendiğinde K5 hariç diğer 4 kompozitte %PE içeriği arttıkça kompozit malzemelerde viskozite ve yoğunluk artışı olacağından viskoz kuvvetlerin büyüklüğünde de bir artış gözlenmektedir. Bu artışta eşitlik (5.5) de görüldüğü gibi dağılan fazdaki tanecik yarı çapının etkisi oldukça fazladır ve tanecik yarıçapının

karesiyle viskoz kuvvetler doğru orantılıdır. Bu da çizelgede görülen sonuçlara yansımış bulunmaktadır.

	Viskoz Kuvvetler	
Numuneler	(N) x10 ⁹	$d_{(0,5)}(\mu m)$
K1	2404	44,35
K2	177	13,89
К3	128	9,68
K4	23	6,53
K5	220	4,31
*PIN	150	4,43

Çizelge 5.3 Numunelerin ϕ = 25 Viskoz kuvvet değerleri

Kaynak [83]

5.4.6. Elektrik alan kuvvetinin viskozite üzerine etkisi

Bir ER akışkanda yüksek bir E altında tanecikler arasında meydana gelen etkileşimler taneciklerin agresgasyonuna ve lif oluşumuna yol açar. Bir kayma hızı varlığında viskoz kuvvetlere maruz kalan tanecikler süspansiyonda mevcut olan diğer taneciklerle etkileşir. Bu viskoz kuvvetler (F_n);

$$F_{\eta} = 6\pi \,\eta_s r^6 \,\dot{\gamma} \tag{5.6}$$

bağıntısı ile verilir [99]. Burada; η_s süspansiyonun viskozitesini, r tanecik yarıçapını, $\dot{\gamma}$ kayma hızını göstermektedir.

Sekil 5.11' de K5 kompozitinden %10, %15, %20, %25 hacim kesrinde hazırlanan süspansiyonların 0,2 s⁻¹ E kuvvetinin etkisiyle viskozite değişimi incelendi. Grafikten görüldüğü gibi E kuvveti artması ile viskozite de artış gözlenmektedir. En yüksek viskozite değerine E = 3,5 kV/mm' de η_E = 1265 Pas ile %25 hacim kesrindeki süspansiyon sahipken, en düşük viskozite değeri %10 hacim kesrindeki süspansiyonda $\eta_E = 358$ Pas olarak gözlenmiştir. Sonuç olarak süspansiyon içerisindeki K5 kompozit miktarı arttıkça η_E değerlerinde %28 oranında bir artış tespit edilmiştir. Erol [83] un poliindol/montmorillonit nanokompozit/SO sistemi üzerine yaptığı çalışmada E = 0,9 kV/mm' de PIN için. η = 251,4 Pas nanokompozit için ise η = 133 Pas olarak rapor edilmiştir.



Şekil 5.11. Viskozitenin elektrik alan kuvvetiyle değişimi. Numune: K5 $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}$, T = 25°C, d_(0,5) = 4,31 µm

Şekil 5.12' de ise viskozitenin E kuvvetinin karesi ile değişimi incelendi. E^2 nin artması ile viskozite de artışlar gözlenmektedir. Choi ve arkadaşları polianilinin silikon yağı içerisindeki süspansiyonunun viskozitesinin, artan E^2 ile lineer olarak arttığını rapor etmişlerdir [63]. Ayrıca Ünal ve ark. (2005) tarafından CaCO₃/SO sistemi ile yapılan çalışmada, E = 2 kV/mm, $c = \%20 \text{ ve } \dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ şartlarında yine artan E^2 ile viskozitede lineer bir artış gözlendiği belirtilmiştir ve en yüksek viskozite değeri 275 Pas olarak rapor edilmiştir [89].



Şekil 5.12. Viskozitenin elektrik alan kuvveti karesiyle değişimi. Numune: K5 $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}$, T = 25°C, d_(0.5) = 4,31 µm

5.4.7. Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi

Şekil 5.13(a–e)' de K1, K2, K3, K4, K5 kompozitleri ile SO içerisinde optimum hacim kesrinde ($\phi = \%25$) hazırlanan süspansiyonların, E = 0 kV/mm ve E $\neq 0$ kV/mm koşullarında kayma hızı–viskozite–kayma gerilimi grafikleri verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi çalışılan beş numunede de artan $\dot{\gamma}$ ile τ değerlerinde non-Newtonian akışa uygun artışlar tespit edilmiştir. Bu artışlar E varlığında $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ değerinde aşağıdaki değişimi izlemiştir: τ_{K1} (1079 Pa)> τ_{K2} (1056 Pa)> τ_{K3} (650 Pa)> τ_{K5} (523 Pa)> τ_{K4} (374 Pa). Erol [83] un poliindol/montmorillonit nanokompozit/SO sistemi üzerine yaptığı çalışmada E = 0,9 kV/mm' de PIN için τ_{PIN} (343 Pa) ve . $\tau_{PIN/MMT}$ (282 Pa) olarak rapor edilmiştir.

Her bir kompozit için elde edilen grafiklerde kayma hızının artmasıyla süspansiyonların viskozitelerinde üstel olarak bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma $E \neq 0$ koşulunda daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. Ayrıca kayma hızında meydana gelen azalma ile kayma geriliminde de önemli ölçüde artışlar meydana gelmektedir. Buradan süspansiyonların kayma incelmesi türünden non-Newtonian visko-elastik bir davranış gösterdiği sonucuna varılabilir. Kayma hızı ile kayma gerilimlerinin değişimine bakıldığında ise, tüm kompozit malzemelerin E altında uygulanan kayma hızı neticesinde Bingham türü bir davranış sergilediği ve minimum kayma hızında belirli bir kayma gerilimi değerinden itibaren artışa geçtiği gözlenmiştir. Bu ancak yukarıda da bahsedildiği gibi bu ölçümler sırasında da cihaz akım çektiğinden set edilen E değeri sabit kalmamış ve daha düşük değerlere kaymıştır.

Block ve Kelly SO içerisinde hazırladıkları süspansiyonlarda silika ve kalsiyum titanat ile yaptıkları deneylerde, silika süspansiyonların E yokluğunda Newtonian davranış sergilediğini belirtmişlerdir [86]. Tanaka ise polianilin ve magnezyum hidroksitin SO ortamında hazırlanan süspansiyonları ile yaptıkları çalışmalarda, E = 0 kV ve $E \neq 0 \text{ kV}$ koşullarında süspansiyonların kayma incelmesi gösterdiğini belirtmiştir [100]. Aynı şekilde sıvı kristal polisiloksan/SO sisteminin E= 0 kV/mm ve $E \neq 0 \text{ kV/mm}$ şartlarında da kayma incelmesi türünden reolojik bir davranış gösterdiği Otsubo tarafından rapor edilmiştir [101]. Ayrıca Ünal ve arkadaşları tarafından poli(2-akrilamido-2-metilpropanesülfonik asit)/SO sistemi ile yapılan çalışmada viskozitenin E kuvvetinin artmasıyla arttığı, kayma hızı artışı ile de azaldığı rapor edilmiştir [102].



Şekil 5.13. Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. a) Numune K1 b) Numune K2






Şekil 5.13 (Devam). Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. c) Numune K3 d) Numune K4



Şekil 5.13 (Devam). Kayma gerilimi ve viskozitenin kayma hızı ile değişimi. e) Numune K5

Şekil 5.13a-e' den elde edilen E = 0 ve $E \neq 0$ koşulundaki akma verimi (τ_y) değerleri ise Çizelge 5.4' te verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi tüm numunelerde E kuvvetinin etkisi ile akma verimi değerlerinde artışlar görülmektedir. Bu da kullanılan PIN/PE kompozit/SO suspansiyon sisteminin akıllı malzemeler olarak sınıflandırılabileceğinin bir diğer kanıtı olarak değerlendirilebilir. ER verileri topluca incelendiğinde, bu artışın düşük kayma hızlarında büyük, yüksek kayma hızlarında küçük olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi en yüksek $\tau_{y(E \neq 0)}$ değerine K5 kompozit için 296 Pa olarak ulaşılmıştır.

Kompozit	τ (Pa)	τ_{y} (Pa)	E (kV/mm)
K1	103	189	0
K1	259	270	3,5
К2	108	157	0
К2	195	285	3,5
К3	22	29	0
К3	282	243	3,5
K4	8,5	19	0
K4	115	155	3,5
K5	8,6	14,5	0
K5	252	296	3,5
*PIN	6,6	29,2	0
*PIN	56	88,2	0,9

Çizelge 5.4. Numunelerin E = 0 ve E \neq 0 iken ölçülen maksimum ve minimum kayma hızındaki kayma gerilimi değerleri $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}$

*Kaynak [83]

5.4.8. Kayma geriliminin sıcaklık ile değişimi

Sıcaklık etkisi, ER etkiyi değerlendirmek için önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklığın ER akışkan üzerine etkisi iki şekilde olmaktadır. Birincisi, ER süspansiyon için sıcaklık, polarizasyon etkisini kesin olarak değiştirebilir. Bunun yanında tanecik iletkenliği ve dielektrik sabiti de sıcaklıkla değişebilir. Çizelge 5.5 de PIN ve PIN/PE kompozitlerin iletkenlik ve dielektirk (ε) değerleri verilmiştir. [103]. Çizelgede görüldüğü gibi kompozit malzemelerde PIN miktarındaki artış ile iletkenlik değerlerinde de artış meydana gelmiş ve $\sigma_{PIN} = 1,2 \times 10-3 \text{ Scm}^{-1}$ iken %89 PIN içeren K5 kompozitinde $\sigma_{K5} = 6,16 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ değerine ulaşılmıştır. Hem bu iletkenlik değerleri hem de dielektrik sabitleri ER malzemeler için önerilen iletkenlik değerleri arasındadır [16]. Yüksek sıcaklıkta ER süspansiyon içerisindeki taneciklerin iletkenliğinin azalması ve dielektrik kaybının meydana gelmesi ER aktivitenin azalmasına neden olur. İkincisi ise sıcaklık taneciklerin çarpışma sayısının artmasını sağlar. Ayrıca yüksek sıcaklıkta Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı zayıf hale gelir. Bu durum plakalar arasında lifsi yapı oluşumu ile kendini gösteren ER etkinin azalmasına neden olur.

Numuneler	İletkenlik (S cm ⁻¹)	Dielektrik Sabiti
PIN(%47)/PE K1	1,96 x 10 ⁻⁶	1,34
PIN(%57)/PE K2	3,01 x 10 ⁻⁶	1,74
PIN(%68)/PE K3	3,87x 10 ⁻⁶	1,73
PIN(%78)/PE K4	5,24 x 10 ⁻⁶	2,07
PIN(%89)/PE K5	6,16 x 10 ⁻⁶	1,99
PIN	$1,2 \ge 10^{-3}$	1,59

Çizelge 5.5. Numunelerin iletkenlik ve dielektrik sabiti değerleri

Numunelerin yüksek sıcaklıklarda güç kaybına uğrayıp uğramadıklarını tespit etmek amacıyla 0–80 °C aralığında 5 farklı sıcaklıkta sıcaklık taraması yapıldı. Şekil 5.14' te görüldüğü gibi tüm kompozitlerde sıcaklık artışıyla kayma gerilimi değerlerinde kayda değer büyük bir değişme gözlenmedi, 40 °C den sonra kayma gerilimlerinde az bir miktarda azalma tespit edildi. Bu azalma ($\Delta \tau$) K3(7 Pa)<K4(9 Pa)<K5(11 Pa)<K2(17 Pa)<K1(20 Pa) olarak tespit edildi. Erol [83] un poliindol/montmorillonit nanokompozit/SO sistemi üzerine yaptığı çalışmada E = 0,5 kV/mm' de PIN için $\Delta \tau$ = 9,72 Pa ve nanokompozit için $\Delta \tau$ = 10,65 Pa olarak rapor edilmiştir. Verilerin incelenmesinden anlaşılacağı gibi deneysel hata sınırları içerisinde, artan sıcaklık ile en yüksek kayma gerilimi kaybı beklenildiği şekilde PE içeriği en yüksek olan K1 kompozitinde gerçekleşmiştir. Kompozit malzemelerin yüksek sıcaklıklarda aşırı güç kaybına uğramaması endüstriyel uygulamalar açışından oldukça önemlidir.



Şekil 5.14. Numunelerin kayma gerilimlerinin sıcaklıkla değişimi $\phi = \%25, \ \dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}, \text{ E} = 2 \text{ kV/mm}$

5.4.9. Elastik modülün frekans ile değişimi

Titreşim sönümlemenin ana parametrelerinden olan visko-elastik özellikleri belirlemek üzere, sabit kayma gerilimi, sıcaklık ve hacim kesrinde numuneler üzerine 1-100 Hz arasında frekans uygulandı, elde edilen sonuçlar Şekil 5.15' te gösterildi. Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık 100 Hz değerine kadar deneysel hata sınırları içerisinde, artan frekans ile numunelerin visko-elastiklikleri azda olsa artmış ve titreşim sönümleme görevlerini yapmışlardır. Ünal ve arkadaşları bazı polianilin türevleriyle yaptıkları çalışmada benzer davranışlar rapor etmişlerdir [104].



Şekil 5.15. Numunelerde elastik modülün frekans ile değişimi E = 3,5 kV/mm, $\phi = \%25$, $\tau = 1$ Pa, T = 25 °C

5.4.10. Sürünme deneyleri

Bir malzemede deformasyon ve geri kazanım özellikleri üzerine bilgi elde etmede sürünme testleri kritik yöntemlerden birisidir. Sürünme deneylerinde, izotermal şartlar altında malzemeye anlık sabit gerilim uygulanır ve gerinimdeki artış uygulanan süre boyunca ölçülür. Gerilim kaldırıldığında zamana bağlı bazı deformasyonlar geri kazanılabilir [75]. Polimerik malzemenin sürünme testlerine göstereceği tepki (zincirlerin yeniden düzenlenme hareketleri) malzemenin moleküler yapısına, uygulanan gerilimin büyüklüğüne, uygulanma süresine, sıcaklığa ve çalışılan malzemenin yapısının amorf veya kristalin olmasına bağlıdır. Bazı polimerik malzemelerde sürünmenin kalıcı ve tersinmez olmasının nedeni amorf bölgelerdeki moleküler kaymalar (molekül yapı taslarının yerlerinden oynaması) ve kristalin bölgelerde gerçekleşen yeniden düzenlenmelerdir [105].

Visko-elastik akış ve akış özelliklerini incelemek amacı ile yapılan sürünme deneylerinde, çalışılan beş süspansiyona E = 0 kV/mm ve $E \neq 0$ kV/mm iken ilk 10 s süre ile $\tau = 10$ Pa sabit bir gerilim uygulanmış, sonra bu gerilim kaldırılmış ($\tau = 0$) ve malzemelerde meydana gelen zamana bağlı deformasyonlar izlenmiştir. K1 Şekil 5.16(a-b), K2 Şekil 5.17(a-b), K3 Şekil 5.18(a-b), K4 Şekil 5.19(a-b) ve K5 Şekil 5.20(a-b) için elde edilen sonuçlar sırası ile verilmiştir.



Şekil 5.16. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune K1 a) E = 0 kV/mm $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), b) E = 3.5 kV/mm $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^{\circ}C$



Şekil 5.17. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune K2 a) $E = 0 \text{ kV/mm } \tau = 10 \text{ Pa}$ (ilk 10 s), $\tau = 0 \text{ Pa}$ (10. s sonrası), b) $E = 3.5 \text{ kV/mm } \tau = 10 \text{ Pa}$ (ilk 10 s), $\tau = 0 \text{ Pa}$ (10. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^{\circ}\text{C}$



Şekil 5.18. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune K3 a) E = 0 kV/mm $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), b) E = 3.5 kV/mm $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^{\circ}C$



Şekil 5.19. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune K4 a) E = 0 kV/mm $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), b) E = 3,5 kV/mm $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^{\circ}C$



Şekil 5.20. Gerinimin zaman ile değişimi. Numune K5 a) E = 0 kV/mm $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), b) E = 3.5 kV/mm $\tau = 10$ Pa (ilk 10 s), $\tau = 0$ Pa (10. s sonrası), $\phi = \%25$, $T = 25^{\circ}C$

Sürünme grafikleri incelendiğinde aşağıdaki yorumlar yapılabilir: K1 kompozitinde $\tau = 10$ Pa gerilim ve E = 0 kV/mm elektrik alan altında önce elastik, ardından viskoelastik deformasyon gözlenmiştir (Şekil 5.16.a). Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) kompozit malzemede elastik geri kazanıma karşılık gelen bir ani gerinim düşmesi tespit edilmiştir. Son olarak da K1 kompoziti tersinir visko-elastik deformasyon ile sürünme testini tamamlamıştır. Grafikte tersinir visko-elastik deformasyon bölgesinin altında kalan alan ise tersinmez viskoz deformasyona karşılık gelmektedir. K1 kompoziti için E = 3,5 kV/mm elektrik alan altında aynı test uygulandığında elde edilen grafikte ise (Şekil 5.16.b) aynı sürünme trendi gözlenmiş ancak reometrenin plakaları arasında elektrik alan kuvvetinin etkisiyle oluşmuş olan zincir yapısının sürünme testine gösterdiği dirençten dolayı elastik geri kazanım ve visko-elastik geri kazanım değerlerinde azalma belirlenmiştir.

K2 kompozitinde $\tau = 10$ Pa gerilim ve E = 0 kV/mm elektrik alan altında önce çok küçük bir elastik deformasyon, ardından viskoelastik deformasyon gözlenmiştir (Şekil 5.17.a). Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) kompozit malzemede elastik geri kazanıma karşılık gelen bir ani gerinim düşmesi tespit edilmiştir. Son olarak da K2 kompoziti tersinir visko-elastik deformasyon ile sürünme testini tamamlamıştır. K2 kompoziti için E = 3,5 kV/mm elektrik alan altında aynı test uygulandığında elde edilen grafikte ise (Şekil 5.17.b) aynı sürünme trendi gözlenmiş ve tersinir viskoelastik deformasyon tespit edilmiştir.

K3/SO süspansiyon sistemi için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrisi incelendiğinde $\tau = 10$ Pa gerilim ve E = 0 kV/mm elektrik alan altında saf viskoz deformasyon gözlenmiştir (Şekil 5.18.a). Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) t = 10 s sonunda kompozit malzemede viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilememiştir. K3 kompoziti için E = 3,5 kV/mm altında aynı test uygulandığında elde edilen grafikte ise (Şekil 5.18.b) önce visko-elastik davranış, gerilim kaldırıldığında ise elastik geri kazanıma karşılık gelen ani bir düşüş ve ardından da tersinir visko-elastik geri kazanım tespit edilmiştir. K4/SO süspansiyon sistemi için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrisi incelendiğinde $\tau = 10$ Pa gerilim ve E = 0 kV altında saf viskoz deformasyon gözlenmiştir (Şekil 5.19.a). Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) t = 10 s sonunda kompozit malzemede viskoz deformasyonda bir geri kazanım tespit edilememiştir. K3 kompoziti için E = 3,5 kV/mm altında aynı test uygulandığında elde edilen grafikte ise (Şekil 5.19.b) önce visko-elastik davranış, gerilim kaldırıldığında ise elastik geri kazanıma karşılık gelen ani bir düşüş ve ardından da tersinmez viskoelastik geri kazanım tespit edilmiştir.

K5/SO süspansiyon sistemi için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrisi incelendiğinde $\tau = 10$ Pa gerilim ve E = 0 kV/mm altında önce elastik, ardından viskoelastik deformasyon gözlenmiştir (Şekil 5.20.a). Gerilim kaldırıldığında ($\tau = 0$ Pa) t = 10 s sonunda kompozit malzemede önce elastik geri kazanıma karşılık gelen bir ani düşüş gözlenmiş, ardından tersinmez visko-elasktik deformasyon tespit edilmiştir. K5 kompoziti için E = 3,5 kV/mm altında aynı test uygulandığında elde edilen grafikte ise (Şekil 5.20.b) önce visko-elastik davranış, gerilim kaldırıldığında ise elastik geri kazanıma karşılık gelen ani bir düşüş ve ardından da tersinir viskoelastik geri kazanım tespit edilmiştir.

Süspansiyonlar için uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak Eşitlik 5.6 kullanılarak hesaplanan % geri kazanılan gerinimler Çizelge 5.5 te verilmiştir.

% Geri kazanılan gerinim =
$$\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\varepsilon_i} x 100$$
 (5.7)

Bu eşitlikte;

 ε_i : uygulanan gerilimin kaldırılmasından önceki toplam gerinim,

 ε_f : gerinim kaldırıldıktan sonraki belirlenen son gerinimi ifade etmektedir [106].

Numuneler	% Geri kazanılan gerinim	E (kV/mm)
K1	95	0
K1	53,5	3,5
K2	47	0
K2	85	3,5
К3	0	0
К3	80	3,5
K4	0	0
K4	53	3,5
K5	19	0
K5	94	3,5
*PIN	85	0
*PIN	19	0,9
*Kaynak [83]		

Çizelge 5.6. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu % geri kazanılan gerinim sonuçları

E varlığındaki % geri kazanılan gerinimin K5(%89 PIN/%11PE) numunesinde en fazla olduğu çizelge 5.6 de görülmektedir. Bunun yanında E yokluğunda ise % geri kazanım da PIN miktarı arttıkça % geri kazanılan gerinimin azaldığı görülmektedir. K3 ve K4 de E = 0 kV koşullarında sadece viskoz akış gözlendiğinden % geri kazanılan gerinim miktarları sıfır olarak tespit edilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi beklenilenin aksine sonuçlarda tutarsızlıklar mevcuttur. Bu da ölçüm alımları sırasında cihazda meydana gelen ve PIN iletkenliğinden kaynaklanan kısa devre oluşumlarına ve cihazın plakaları arasında istenilmeyen ark oluşumlarına atfedilebilir. Erol [83] un poliindol/montmorillonit nanokompozit/SO sistemi üzerine yaptığı çalışmada PIN için E = 0 kV/mm' deki % geri kazanılan gerinim 85 iken E = 0,9 kV/mm deki % geri kazanılan gerinim 19 olarak rapor edilmiştir. Ayrıca nanokompozit için de E = 0 kV/mm de % geri kazanılan gerinim 87 iken, E = 0,9 kV/mm de % geri kazanılan gerinim 52 olarak rapor edilmiştir.

Bütün PIN/PE/SO süspansiyon sistemleri için sürünme deneyleri sonuçları ortak değerlendirildiğinde: $E \neq 0$ kV/mm ve $\tau = 10$ Pa gerilim altında, gerinim değerlerinde düşüşler tespit edilmiştir. Bu durum ise çalışılan numunelerin uygulanan elektrik alan nedeniyle kendilerinin maruz kaldığı deformasyonu hafızalarında tutuğunu ve malzemelerin bu açıdan da akıllı malzeme olarak davrandığını ve endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceğini göstermektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Dinamik ışık saçılımı cihazı yardımıyla, PIN homopolimeri ve PIN/PE kompozitelerin tanecik boyutları belirlendi ve ER çalışmalar için uygun boyutlarda oldukları tespit edildi.

2. Kolloidal kararlılığa, PIN/PE kompozitlerinde bileşimin ve hacim kesrinin etkisi incelendi. Ayrıca PIN için sadece $\phi = 5\%$ olarak kolloidal karalılığı incelendi Kompozitlerde PE miktarı arttıkça kolloidal kararlılığın azaldığı, artan süspansiyon hacim kesri ile kolloidal kararlılığın arttığı tespit edildi. Bunun nedeni artan tanecik sayısıyla tanecikler arası statik elektriklenmenin artması olarak değerlendirildi. Tanecik boyutu artışı ile kolloidal kararlılığın azaldığı gözlendi. Süspansiyonların gösterdiği kolloidal kararlılık değerlerinin endüstriyel uygulamalar için uygun olduğu sonucuna varıldı.

3. Süspansiyonu oluşturan taneciklerin boyutu küçüldükçe elektrik alanın etkisi artmaktadır. Süspansiyonun ER aktivitesi E deki artışa paralel olarak artmaktadır.

4. Paralel plakalarla yapılan ölçümlerde K5 kompozitinde hacim kesri arttıkça akma süresinin de arttığı tespit edildi. Buda malzemenin akıllı malzeme olduğunu göstermektedir.

5. ER ile ilgili yapılan çalışmalarda, süspansiyonun hacim kesri arttıkça ER verimi arttığı görüldü. ER aktivite için optimum süspansiyon hacim kesri $\phi = \%25$ (V/V) olarak bulundu.

6. ER aktivitenin E kuvvetindeki artışa paralel olarak artış gösterdiği ve kompozitteki PIN miktarının artmasıyla ER aktivitenin yükseldiği tespit edildi.

7. Kompozit malzemelerden hazırlanan süspansiyonlarda ER aktivitelerinin artan E ile artığı, artan kayma hızı ile azaldığı gözlendi.

8. Hacim kesri arttıkça süspansiyonların viskoziteleri arttığı ve bu artışın parçacıklar arası polarizasyon kuvvetlerinden ileri geldiği belirlendi.

9. K5/SO bileşimdeki süspansiyonun; E = 0–3,5 kV/mm aralığında ve $\dot{\gamma}$ = 0,2 s⁻¹ değerinde elde edilen kayma gerilimi–hacim kesri grafiğinden alınan sonuçlarla, ϕ ve E artışına paralel olarak τ da artış gözlendiği tespit edildi.

10. Süspansiyonların viskozitesinin kayma hızının artmasıyla azaldığı ve kayma incelmesi türünden visko-elastik bir non-Newtonian davranış gösterdiği, kompozitlerde PIN değeri miktarı arttıkça η_E değerinin arttığı tespit edildi.

11. Kompozit malzemelerden hazırlanan süspansiyonlardaki indüklenmiş polarizasyon kuvvetlerinin aktif olduğu, bunların ER aktifliğine sebep olduğu ve bu polarizasyon kuvvetlerinin de artan ϕ ile beklendiği şekilde arttığı gözlendi.

12. Kompozit malzemelerden hazırlanan süspansiyonların yüksek sıcaklıkta çok fazla güç kaybına uğramadığı ve endüstriyel uygulamalar için uygun olabileceği sonucuna varıldı.

13. Kompozit malzemelerde artan frekans ile G' değerlerinde azda olsa artışlar tespit edilmiş, yüksek frekans değerlerinde gözlenen G' kayıplarına rastlanmamıştır. Bu durum malzemelerin viskoelastik karakteristiklerinin tipik bir göstergesi olup, yüksek frekans değerlerinde malzemelerin titreşim sönümleme kapasitelerinin olduğunu gösterdi.

14. Yorulma deneylerinde kompozit malzemelerden hazırlanan süspansiyonların deneysel sonuçlarına bakarak malzemelerin tersinir visko-elastik davranış gösterdiği belirlendi.

15. Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak incelenen PIN/PE kompozitlerin, akıllı polimer-kompozit malzeme olarak sınıflandırılabileceği ve özellikle titreşim sönümleme amaçlı endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- 1. Balcı, N., Bayramlı, E., Toppare, L., "Conducting polymer composites: polypyrrole and poly(vinyl chloride-vinyl acetate) copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, 64: 667-671 (1997).
- 2. Wang, F., Li, L., Wan, X., Xue, G., "Modification of polyindole by the incorporation of pyrrole unit", *J. Appl. Polym. Sci.*, 85: 814-820 (2002).
- Sarı, B., Talu, M., Gök, A., "Sythesis and characterization of nylon 6/polyalkylaniline conducting composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 87: 1693-1701 (2003).
- Yılmaz, H., Unal, H.I., Sarı, B., "Sythesis, characterization and electrorheological properties of poly(o-toluidine)/zn conducting composites", *J. Appl. Polym. Sci*, 103: 1058-1065 (2007).
- 5. Yeh, J.Y., Chen, L.W., Wang, C.C., "Dynamic stability of a sandwich beam with a constrained layer and electrorheological fluid core", *Composites*. *Struct.*, 64: 47-54 (2004).
- 6. Zhang, H., Li, C., "Chemical synthesis of transparent and conducting polyaniline–poly(ethylene terephthalate) composite films", *Synth. Met.*, 44: 143-146 (1991).
- 7. Makela, K.K., "Characterisation and performance of electrorheological fluids based on pine oils", *VTT Publications*, Finland, 15 (1999).
- 8. Winslow, W.M., "Methods and means for transmitting electrical impulses into mechanical force", *U.S. Pat.*, No: 2417850 (1947).
- 9. Winslow, W.M., "Field controlled hydraulic device", U.S. Pat., No: 2661596 (1953).
- Winslow, W.M., "Field response force transmitting compositions", U.S., Pat., No: 3047507 (1962).
- 11. Winslow, W.M., "Induced vibration suspension", *J. Appl. Phys.*, 20: 1137-1140 (1947).
- 12. Yavaş, N., "Poliindol ve poliindol/polietilen iletken kompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-109 (2007).
- Hao, T., "Electrorheogical suspensions", *Adv in Coll. and Interface Sci.*, 97: 1-35 (2002).

- Oyhenart, L., Vigneras, V., Demontoux, F., Parneix, J.P., "A three-dimensional planar photonic crystal using conducting polymers", *Microwave and Optical Technology Letters*, 44 (5): 460-463 (2005).
- 15. Seanor, D.A., "Electrical properties of polymers", *Academic Press Inc.*, New York, 3 (1982).
- 16. Internet: "Conducting Polymers", <u>http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chem1c-farg.jpg</u> (2000).
- 17. Yeh, J.M., Chin, C.P., Chang, S., "Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials", *J. Appl. Polym. Sci.*, 88: 3264-3272 (2003).
- 18. Mazeikene, R., Malinauskas, A., "Doping of polyaniline by some redox active organic anions", *Eur. Polym. J.*, 36: 1347-1353 (2000).
- 19. Billaud, D., Maarouf, E.B., Hanecart, E., "Electrochemical polymerization of indole", *Polym. Communication*, 35: 2010-2011 (1994).
- 20. Talbi, H., Humbert, B., Billaud, D., "Polyindole and poly(5-cyanoindole): electrochemical and FT-IR spectroscopic comparative studies", *Synt. Met.*, 84: 875-876 (1997).
- 21. Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J.W., Vorotynetsev, M.A., "Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospect", *Electrochimica Acta*, 45-2403-2421 (2000).
- 22. Chandresekhar, P., "Conducting polymers, fundamentals and applications", *Kluwer Academic Publisher*, Boston, 22-25 (1999).
- 23. Garnier, F., Tourillon, G., Gazard, M., Ve Dubois, J.C., "Electrochemical doping of polythiophene in aqueous-medium- electrical-properties and stability", *J. Electroanal. Chem.*, 148: 299 (1983).
- 24. Waltman, R.C., Diaz, A.F., Bargon, J., "Substituent effects in the electropolimerization of aromatic heterocyclic compounds", *J. Phys. Chem.*, 88: 4343-4346 (1984).
- 25. Ryu, K.S., Park, N.G., Kim, K.M., Lee, Y.G., Park, Y.J., Lee, S.J., Jeong, C.K., Joo, J., Chang S.H., "The physicochemical properties of polyindole/thiol composites", *Synt. Met.*, 135-136: 397-398 (2003).

- 26. Billaud, D., Humbert, B., Thevenot, L., Thomas, P., Talbi, H., "Electorochemical properties and FT-IR spectroscopic investigations of the redox behavior of poly(indole-5-carboxylic acid) in LiClO₄-acetonitrile solutions", *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59: 163-168 (2003).
- 27. Talbi, H., Billaud, D., Monard, G., Loos, M., "Theoretical investigation of the monomer reactivity in polyindole derivaties", *Synt. Met.*, 101: 115-116 (1999).
- 28. Saraji, M., Bagheri, A., "Electropolymerization of indole and study of electrochemical behavior of the polymer in aqueous solutions", *Synt. Met.*, 98: 57-63 (1998).
- 29. Abthagir, P.S., Dhanalakshmi, K., Saraswathi, R., "Thermal studies on polyindole and polycarbazole", *Synth. Met.*, 93: 1-7 (1998).
- 30. Sazou, D., Poulios, I., "Photoelectrochemical behaviour of electrogenerated poly(2,3-diaminophenazide) on platinum in aqueous media", *Synth. Met.*, 26: 339-347 (2002).
- 31. Ashassi-Sorkhabi, H., Rafizadeh, S.H., "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits", *Surface and Coating Techn.*, 176: 318-326 (2004).
- Baldwin, K.R., Robinson, M.J., Smith, J.E., "The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nicel alloy coatings", *Corrosion Sci.*, 35: 1267-1272 (1993).
- EL-Sharif, M.R., Su, Y.J., Chisholm, C.U., Watson, A., "Corrosion resistance of electrodeposited zinc-chromium alloy coatings", *Corrosion Sci.*, 35: 1259-1265 (1993).
- 34. Rossi, S., Chini, F., Straffelini, G., Bonora, P.L., Moschini, R., Stampali, A., "Corrosion protection properties of electroless Nickel/PTFE, Phosphate/MoS₂ and Bronze/PTFE coating applied to improve the wear resistance of carbon steel", *Surface and Coating Techn.*, 173: 235-242 (2003).
- 35. Billaud, D., Maarouf, E.B., Hannecart, E., "An investigation of electrochemically and chemically polymerized indole", *Mater. Res. Bulletin*, 29 (12): 1239-1246 (1994).
- Rajasudha, G., Rjeswari, D., Lavanya, B., Saraswathi, R., Annapoorni, S., Mehra, N.C., "Colloidal dispersions of polyindole", *Coll. Polym. Sci.*, 283: 575-582 (2005).

- 37. Nie, G., Han, X., Hou, J., Zhang, S., "Low-potential electrochemical polymerization of 5-fluoroindole and characterization of its polymers", *J. Electroanal. Chem.*, 604: 125-132 (2007).
- Xu, J., Nie, G., Zhang, S., Han, X., Hou, J., Pu, S., "Electrosyntheses of freestanding polyindole films in boron trifluoride diethyl etherate", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 43: 1444-1453 (2005).
- 39. Talbi, H., Monard, G., Loos, M., Billaud, D., "Theoretical investigation of the monomer reactivity in polyindole derivatives", *Synth. Met.*, 101: 115-116 (1999).
- 40. Choi, K.M., Kim, C.Y., Kim, K.H., "Polymerization mechanism and physicochemical properties of electrochemically prepared polyindole tetrafluoroborate", *J. Phys. Chem.*, 96 (9): 3782-3788 (1992).
- 41. Koiry, S.P., Saxena, V., Sutar, D., Bhattacharya, S., Aswal, D.K., Gupta, S.K., Yakhmi, J.V., "Interfacial synthesis of long polyindole fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 103: 595-599 (2007).
- 42. An, S., Abdiryim, T., Ding, Y., Nurulla, I., "A comparative study of the microemulsion and interfacial polymerization for polyindole", *Materials Letters*, 62: 935-938 (2008).
- 43. Talbi, H., Ghanbaja, J., Billaud, D., "Vibrational properties and structural studies of doped and dedoped polyindole by FTIR, Raman and EEL spectroscopies", *Polym.*, 38 (9): 2099-2106 (1997).
- 44. Yurtsever, M., Yurtsever, E., "A DFT study of polymerization mechanisms of indole", *Polym.*, 43: 6019-6025 (2002).
- 45. Arslan, Y., "Poliindol ve poliindol/kaolin kompozitinin sentezi karakterizasyonu ve elektroreolojik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-74 (2005).
- 46. Chanda, M., "Plastics technology handbook", 3rded., *Marcel Dekker*, New York, 960-967 (1998).
- 47. Kricheldorf, H.R., "Handbook of polymer synthesis",1st ed. *Marcel Dekker*, New York, 1133-1195(1992).
- 48. Akovalı, G., "Temel ve uygulamalı polimer", TUMKA, Ankara, 1-50 (1984).
- 49. Billmeyer, F.W., "Textbook of polymer science", *John-Wiley-Topon Company Ltd.*, New York, 1-729 (1971).

- 50. Plockharski, J., Drabik, H., Wycislik, H., Ciach, T., "Electrorheologycal properties of polyphenilene suspensions", *Synth. Met.*, 88: 139-145 (1997).
- Rejon, L., Castaneda-Aranda, I., Manero, O., "Rheological behaviour of electrorheological fluids: effect of the dielectric properties of liquid phase", *Coll. And Surfaces*, 182: 93-107 (2001).
- 52. Lee, H.J., Chin, B.D., Yang, S.M., Park, O.O., "Surfactant Effect on the Stability and Electrorheological Properties of Polyaniline Particle Suspensions", *J. Coll. and Inteface Sci.*, 206: 424-438 (1998).
- 53. Stangroom, J.E., "Electrorheological fluids", *Phys. Techn.*, 14(6): 290-296 (1983).
- 54. Gao, Z.W., Zhao, X.P., "Guest-controlling effects on ER behaviors of βcyclodextrin polymer", *J. Coll. and Interface Sci.*, 289: 56-62 (2005).
- 55. Yılmaz, H., Degirmenci, M., Unal, H.I., "Electrorheological properties of PMMA-b-PSt copolymer suspensions", *J. Coll. and Interface Sci.*, 293: 489-495 (2006).
- 56. Block, H., Kelly, J.P., "Electro-rheology", *J. Phys. D:Appl. Phys*, 21(12): 1661-1677 (1988).
- Hao, T., Kawai, A., Ikazaki, F., "Mechanism of the Electrorheological Effect: Evidence from the conductive, Dielectric and Surface Choacteristics of Waterfree Electrorheological fluids", *Langmuir*, 14: 1256-1262 (1998).
- 58. Di, K., Yang, X., Li, C., "Electrorheological behavior of copper phthalocyanine-doped mesoporous TiO2 suspensions", *J. Coll. and Interface Sci.*, 294: 499-503 (2006).
- 59. Otsubo, Y., Sekine, M., Katayamd, S., "Effect of adsorbed water on the electrorheology of silied suspensions", *J. Coll. and Interface Sci.*, 50: 324-330 (1992).
- 60. Gehin, C., Persello, J., Charraut, D., Cabace, B., "Electrorheological properties and microstructure of silica suspensions", *J. Coll. and Interface Sci.*, 273: 658-667 (2004).
- 61. Sahin, D., Sarı, B., Unal, H.I., "An investigation of some parameters on electrorheological properties of polypyrrole suspensions", *Turk J. Chem.*, 26: 113-124 (2002).
- 62. Liu, Z., Lin, Y., Wen, X., Su, Q., "Preparation and electrorheological properties of polyquin(2,3-b)acridine-12, 14(5,7)dione-based suspensions", *Coll. and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 264: 55-60 (2005).

- 63. Choi, H.J., Kım, T.W., Cho, M.S., Kım, S.G., Jhon, M.S., "Electrorheological characterization of polyaniline dispersions", *Eur. Polym.J.*, 33: 699-703 (1997).
- 64. Lengalova, A., Pavlinek, V., Saha, P., Quadrat, O., Stejskal, J., "The effect of dispersed particle size and shape on t he electrorheological behaviour of suspensions", *Coll. and Surfaces*, 227: 1-8 (2003).
- Lengalova, A., Pavlinek, V., Saha, P., Quadrat, O., Kitano, T., Stejskal, J., "Influence of particle concentration on the electrorheological efficiency of polyaniline suspensions", *Eur. Polym. J.*, 39: 641-645 (2003).
- 66. Moore, D.R., Turner, S., Eds., "Mechanical evaluation strategies for plastic", *CRC Pres*, Cambridge, 106 (2001).
- 67. Ward, I.M., Hadley, D. W., "An Introduction to the mechanical properties of solid polymers", John Wiley & Sons, Chichester, 51-57 (1993).
- 68. Osanaiye, G.J., Adewale, K.P., "Creep and recovery of EPDM elastomer using a modified sandwich rheometer", *Polym. Test.*, 20: 363 (2001).
- 69. Menard, K.P., "Dynamic mechanical analysis; a practical introduction", *Boca Raton*, 3: 39 (1999).
- Noresson, V., Ohlson, N.G., Nilsson, M., "Design of electrorheological dampers by means of finite element analysis: theory and applications", *Materials and Design*, 23: 361-369 (2002).
- 71. Yeh, J.Y., Chen, L.W., Wang, C.C., "Dynamic stability of a sandwich beam with a constrained layer and electrorheological fluid core", *Composite and Structures*, 64: 47-54 (2004).
- 72. Yeh, Z.F., Shih, Y.S., "Critical load, dynamic characteristics and parametric instability of electrorheological material-based adaptive beams", *Computers and Structures*, 83: 2162-2174 (2005).
- 73. Choi, S.B., Cheong, C.C., Jung, J.M., Choi, Y.T., "Position control of an Valve-cylinder system via Neural Network controller", *Mechatronics*, 7: 37-52 (1997).
- 74. Dlodlo, Z.B., Brookfield, D.J., "Compensator-based positioncontrol of an Electrorheological actuator", *Mechatronics*, 9: 895-917 (1999).
- 75. Xu, Y., Qu, W.L., Ko, J.M., "Seismic response control of frame structuresUsing magnetorheological/electrorheological dampers", *Earthquake Engng Structt. Dyn.*, 29:557-575 (2000).

- 76. Bar-Cohen, Y., "Biologically inspired robots as artificial inspectors", *Proceedings of the SPIE Smart Structures and Materials Symposium, NDE Conference*, San Diego, CA, 4702-4705 (2002).
- 77. Tau, W.Y., Wen, W., Sheng, P., "Electrorheological fluids using bi-dispersed particles", *Physica B*, 279 : 171-173 (2000).
- 78. Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H., Kurauchi, T., "Electro-rheological properties of suspension of carbonaceous particles", *J. Mater. Sci. Letters*, 14 : 623-625 (1995).
- 79. Yavuz, M., Unal, H.I., "Synthesis, characterization, and partial hdrolysis of polyisoprene-co-poly(tert-butyl methacrylate) and elevtrorheological properties of its suspensions", *J. Appl. Polym. Sci.*, 91: 1822-1833 (2004).
- 80. Uemure, T., Minagawa, K., Koyama, K., "Negative ER effect in polymeric liquids", *Polym. Prepr. Jpn*, 208: 1286 (1994).
- 81. Sarıkaya, Ş., "Poliinden/kalsiyum karbonat kompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektroreolojik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 45-80 (2007).
- 82. Liqin, X., Xiaopeng, Z., "Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity", *J. Coll. and Interface Sci.*, 296: 131-140 (2006).
- 83. Erol, O., Unal, H.I., Sarı, B., "Synthesis, electrorheology and creep behaviour of in situ intercalated polyindole/organo-montmorillonite conducting nanocomposite", *Polym. Composites*, Baskıda (2008).
- 84. Yin, J.B., Zhao, X.P., "Electrorheological fluids based on glycerol-activated titania gel particles and silicone oil with high yield strength", *J. Coll. and Interface Sci.*, 257: 228-236 (2003).
- 85. Klingenberg, D.J., Zukoski, C.F., "Studies on the steady-shear behaviour of electrorheological suspensions", *Langmuir*, 6: 15-24 (1990).
- 86. Xu, Y., Liang, R., "Electrorheological Characterization of Zeolite Suspensions", *J. Rheol.*, 35:135 (1991).
- 87. Yavuz, M., Unal, H.I., "Electrorheological properties of suspensions prepared from poly(li-tert-butyl methacrylate) 10nomer", *Turk J. Chem.*, 28: 587-601 (2004).
- Yavuz, M., Unal, H.I., Yıldırır, Y., "Electrorheologycal properties of suspensions prepared from polystirene-block-polyisoprene copolymer", *Turk J. Chem.*, 25: 1-14 (2001).

- 89. Yılmaz, H., Unal, H.I., Yavuz, M., "An investigation of electrorheologycal properties of calcium carbonate suspensions in silicone oil", *Coll. J.*, 67 (2): 268-273 (2005).
- 90. Yanju, L., Hejun, D., Dianfu, W., "ER fluid based on inorganic polymer blend particles and its adaptive viscoelastic properties", *Coll. and Surfaces*, 189: 203-210 (2001).
- Ünal, H.İ., Yavuz, M., Yılmaz, H., "sepiyolit süspansiyonların elektroreolojik özelliklerinin incelenmesi", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14 (3): 999-1007 (2001).
- 92. Choi, U.S., Ahn, B.G., "Electrorheology of cellulose phosphate ester suspension as a new anhydrous er fluid", *Coll. and Surfaces*, 168: 71-77 (2000).
- 93. Choi, U.S., Ko, Y.G., Kim, J.Y., "Electrorheological performance of chitosan phospate suspension", *Polym. J.*, 32: 501-507 (2000).
- 94. Yang, J., Ferreira, J.M.F., Weng, W., Tang, Y., "Sol- Gel preparation and electrorheological activity of SiO₂-TiO₂ composite powders", *J. Coll. and Interface Sci.*, 195: 59-65 (1997).
- 95. Foul, J.N., Atten, D., "Electrorheological fluids mechanism, properties, technology and applications", *Ed.R Roy World Scientific*, Singapore, 358-371 (1994).
- 96. Erişti, Ç., "Polianilin/kaolin iletken kompozitlerin karakterizasyonu ve ER özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 30-55 (2004).
- 97. Oz, K., Yavuz, M., Yilmaz, H., Unal, H.I., Sari, B., "Electrorheological properties and creep behavior of polyindole/poly(vinyl acetate) composite suspensions", *J. Mater. Sci.*, 43: 1451-1459 (2008).
- 98. Eyrik, M., Yavuz, M., Unal, H.I., Sari, B., "Investigation of electrorheological properties and creep behaviour of poly(oxymethylene)/polythiophene composites", *Polym. Composites.*, baskida (2008).
- 99. Bezruk, V.I., Lazarev, A.N., Malow, M.A., Usyarov, O.G., "Electrorheological Properties of Suspensions Prepared", *Coll.J.*, 34: 142 (1972).
- 100. Tanaka, K., Oiwa, Y., Akiyama, R., Kubono, A., "Shear thinning and electrorheological effect for neat liquid crystalline polysiloxane in the vicinity of isotropic-liquid crystalline phase transition", *Polym. J.*, 30 (3): 171-176 (1998).

- Otsubo, Y., Edamure, K., "Electric effects on the rheology of insulating oils in electrodes with flocked fabric", *Rheol. Acta*, 38: 137-144 (1999).
- 102. Unal, H.I., Yılmaz, H., "Electrorheological properties of poly(lithium-2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid) suspancions", J. Appl. Poym. Sci., 86: 1106-1112 (2002).
- 103. Yavas, N., "Poliindol ve poliindol/polietilen kompozit sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 30-55 (2004).
- 104. Gerçek, B., Yavuz, M., Yilmaz., H., Sari, B., Unal, H.I., "Comparison of electrorheological properties of some polyaniline derivates", *Coll. and Surface*, 299: 124-132 (2007).
- Hiamtup, P., Sirivat, A., Jamieson, A.M., "Electrorheological properties of polyaniline suspensions: Field-induced liquid to solid transition and residual gel structure", *J. Coll. Interface Sci.*, 295: 270-278 (2006).
- Yavuz, M., Gok, A., Sen, S., Unal, H.I., "Electrorheological properties of polyaniline/red mud composite", *Inter. J. Polym. Analy. Character.*, 13: 9-24 (2008).

EKLER



EK-1 PIN polimerinin (24 saat öğütme süreli) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)}$ = 4,43 μm)



EK-2 %47 PIN içeren PIN/PE (24 saat öğütme süreli) kompozitin (K1) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 44,35 \mu m$)



EK-3 %57 PIN içeren PIN/PE (24 saat öğütme süreli) kompozitin (K2) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 15,23 \mu m$)



EK-4 %68 PIN içeren PIN/PE (24 saat öğütme süreli) kompozitin (K3) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 9,68 \mu m$)



EK-5 %78 PIN içeren PIN/PE (24 saat öğütme süreli) kompozitin (K4) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 6,53 \mu m$)



EK-6 %89 PIN içeren PIN/PE (24 saat öğütme süreli) kompozitin (K5) tanecik büyüklüğü dağılımı diyagramı ($d_{(0,5)} = 4,31 \ \mu m$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: MAKULOĞULLARI, Mehmet
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 23. 10. 1984 Diyarbakır
Medeni hali	: Bekar
e-mail	: <u>m.makulogullari@hotmail.com</u>

Eğitim	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2007
Ortaöğrenim	Yeşilköy 50. Yıl lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-2006	Bayer İlaç Fabrikası	Stajiyer Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce