

768872

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PVDF(POLİ(VİNİLİN FLORÜR))'DE MOLEKÜLER  
YÖNELMENİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLER VE  
RELAKSASYON GEÇİŞLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Ersel ÖZKAZANÇ**

**Anabilim Dalı: Fizik**

**Danışman: Prof. Dr. H.Yüksel GÜNEY**

**TEMMUZ 2005**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PVDF(POLİ(VİNİLİDİN FLORÜR))'DE MOLEKÜLER  
YÖNELMENİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLER VE  
RELAKSASYON GEÇİŞLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**DOKTORA TEZİ**

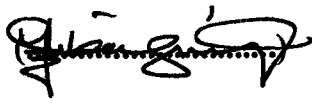
**Ersel ÖZKAZANÇ**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Temmuz 2005**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Ekim 2005**

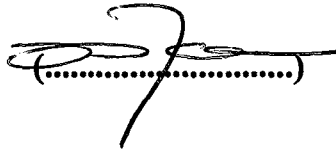
**Tez Danışmanı**

**Prof.Dr. H.Yüksel GÜNEY**



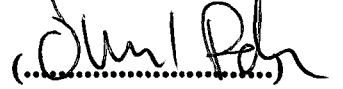
**Üye**

**Prof.Dr. A.Taner OSKAY**



**Üye**

**Prof.Dr. Önder PEKCAN**



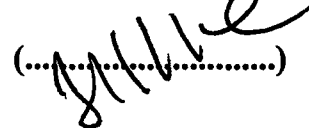
**Üye**

**Yrd. Doç.Dr. Ümit KADİROĞLU**



**Üye**

**Yrd.Doç.Dr. Erdoğan TARCAN**



**Temmuz 2005**

# PVDF (POLİ(VİNİLİDİN FLORÜR))’DE MOLEKÜLER YÖNELMENİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLER VE RELAKSASYON GEÇİŞLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Ersel ÖZKAZANÇ

**Anahtar Kelimeler:** PVDF, Yönelme, Camı geçiş, Relaksasyon, X-ışını kırınımı, Kristalin oranı, Dielektrik sabiti, Kayıp faktörü, Aktivasyon enerjisi.

**Özet:** Uçak camı üretimi, iletim kabloların yalıtımı gibi bir çok teknolojik uygulamalarda kullanılan PVDF (Poli(vinilidin florür)), 1970’li yıllarda keşfedilen piezoelektrik özelliğinden dolayı ayrı bir öneme sahip olmuştur.

Goodfellow Cambridge Limited’den temin edilen ve araştırma materyali olarak üretilen PVDF örneği, belirli ölçülerde kesilip, özel olarak tasarlanmış bir çekme düzeneği kullanılarak sabit hız ve sıcaklıkta tek yönlü olarak yönlendirildi. Yönlendirilen çekme örneklerinin farklı uzama oranlarına sahip bölgelerinden örnekler alındı. Yönelme düzeyini belirlemek için x-ışınları kırınımı ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ölçümleri, yönelmenin dielektrik özellik ve relaksasyon geçişleri üzerine etkisini incelemek için 100 Hz-1 MHz frekans ve 77 K-400 K sıcaklık aralıklarında LCR metre ölçümleri yapıldı.

Polimerlerin bir çok fiziksel özelliğini doğrudan etkileyen kristalin oranı x-ışını kırınım ölçümlerinden yararlanarak hesaplandı. Daha sonra dielektrik özelliklerin frekans ve sıcaklığa bağlılığı ve yönelmenin dielektrik özelliklere ve relaksasyon geçişleri üzerine etkileri LCR metre ölçümleri yapılarak çalışıldı. Yönlendirme işlemi ile yeni bir faz oluşumunun meydana gelip gelmediği DSC termogramlarıyla incelendi. Tüm ölçümler birkaç farklı çekme örneği için yeniden yapılarak sonuçların tekrarlanabilirliği test edildi.

Yapılan çalışmalar sonucu,  $\alpha$ -fazındaki PVDF örneği için 155°C sabit sıcaklıkta yapılan çekme işlemiyle elde edilen farklı uzama oranlarına sahip örneklerde, yönelme ile belirgin bir faz oluşumu gözlenmezken, kristalin oranında lineer bir artış belirlendi. Literatürde farklı deneysel tekniklerle belirlenen yönelme etkileri ve elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde deneysel kısımda değerlendirildi ve karşılaştırıldı. Ayrıca, bazı sıcaklık ve frekans değerlerinde, reel ve imajiner dielektrik sabitleri ile kayıp faktörü için yönelmeye bağlı sistematik değişimler elde edildi. Sonuç ve öneriler bölümünde bu değişimler için yaklaşık matematiksel ifadeler türetilerek, ileriye yönelik ne tür çalışmalar yapılabileceği anlatıldı.

# THE EFFECT OF MOLECULAR ORIENTATION ON THE DIELECTRIC PROPERTIES AND RELAXATION TRANSITIONS IN PVDF (POLY (VINYLIDENE FLUORIDE))

Ersel ÖZKAZANÇ

**Keywords:** PVDF, Orientation, Glass transition, Relaxation, X-ray diffraction, Crystalline rate, Dielectric constant, Loss factor, Activation energy.

**Abstract:** PVDF (Poly(vinylidene fluoride)) used in so many technological applications such as production of plane windows, isolation of conductive cables, has of importance due to piezoelectrical properties which was found in 1970s.

PVDF sample, bought from Goodfellow Cambridge Limited and produced as an research material, was cut at specific dimensions and oriented in uniaxially at constant velocity and temperature, using a specially designed drawing apparatus. The samples taken from oriented drawn samples, having different stretched regions. For defining the oriented level, X-ray diffraction, Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were conducted and also for investigating its effect on the relaxation transitions and dielectric properties the LCR meter measurements were taken between 100 Hz - 1 MHz and 80 K – 400 K temperature range.

The crystalline rate which effects directly many physical properties of polymers were calculated from X-ray diffraction measurements. Afterwards, the effects of orientation on the dielectric properties and relaxation transitions and also dependence of dielectric properties on the frequency and temperature were studied taking LCR meter measurements. In order to observe with orientation method whether a new phase occurred or not, DSC thermograms were investigated. The reproducibility of the results were tested making the experiments with couples of different drawn samples.

As a result of studies, it was observed a linear increase in the crystalline rate, though it was not observed a specific new phase with orientation using the samples which had different drawn rates obtained from drawing procedure at 155 °C constant temperature for PVDF samples at  $\alpha$ -phase. Orientation effects defined with different techniques given in the literatures and the results obtained from the experimental studies during the work, were considered and compared comprehensively in the experimental section. In addition at some temperatures and frequencies, systematical variations for the loss factor, the real and imaginary dielectric constants depending on the orientation were obtained. In the result and suggestions section for this variations, approximate mathematical terms were derived. It was also described that what kind of studies could be made in the future.

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

1920’li yıllardan itibaren büyük gelişme gösteren polimerler, günümüzde de bu gelişimini daha büyük bir hızla devam ettirmektedir. Polimerler, düşük üretim maliyeti, kimyasalların çoğuna karşı mukavemetli olması ve kolayca şekillendirilebilme gibi özelliklerinden dolayı, bir çok sektörde uzun yıllardır kullanılan malzemelerin yerini almaktadır. Diğer polimerler gibi bir çok teknolojik uygulama alanı olan PVDF, piezoelektrik gibi önemli bir özelliğe de sahiptir.

Büyük bir kısmı Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilen çalışmada en çok vakit alan süreç, örneklerin yönlendirilmesinde kullanılacak çekme düzeneğinin tasarımı ve modifiye edilmesiydi. Daha sonraki dönemde dielektrik ölçümlerde kullanılan Kreostat ve LCR metre ölçüm cihazları, bilgisayar kontrollü hale getirilerek çalışmalara hız kazandırıldı. Örneklerin x ışınımı kırınım ölçümleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde, DSC ölçümleri ise Çukurova Üniversitesinde yapıldı.

Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarının yeniden yapılandırılmasında ve çalışmanın her aşamasında büyük desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Prof.Dr. H.Yüksel GÜNEY’e (KOÜ.F.E.F), yine Fizik Bölümü Laboratuvarlarının kurulma aşamalarında olduğu gibi Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarının da yapılandırılması ve cihazların modifiye edilmesinde yardımlarını gördüğüm hocam Sayın Prof.Dr. A. Taner OSKAY’a (KOÜ.F.E.F), ölçümler sırasında bana yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. A.Uğur KAYA’ya (KOÜ.F.E.F), Arş. Gör. Ufuk Abacı’ya (KOÜ.F.E.F), Arş. Gör. Gülbeden LİKOĞLU’na (KOÜ.F.E.F) ve Teknisyenimiz Hakan Yazıcıoğlu’na teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xxi
BÖLÜM 1. POLİMERLER.....	1
1.1. Giriş .....	1
BÖLÜM 2. POLİMERLERİN YAPISI.....	4
2.1. Kimyasal Yapı .....	4
2.2. Fiziksel Yapı .....	8
BÖLÜM 3. POLİMERLERİN GENEL MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİ ve MEKANİKSEL RELAKSASYON .....	17
3.1. Polimerlerin Termal Davranışları .....	17
3.2. Polimerlerin Genel Mekaniksel Özellikleri .....	21
3.3. Yönelmiş Polimerlerin Elastik Özellikleri.....	24
3.4. Polimerlerde Viskoelastik Davranış ve Mekaniksel Relaksasyon.....	27
3.4.1. Viskoelastik davranış.....	27
BÖLÜM 4. POLİMERLERİN GENEL ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ ve DİELEKTRİK RELAKSASYON .....	48
4.1. Polimerlerin Elektriksel Özellikleri.....	48
4.1.1. Elektriksel iletkenlik.....	48
4.1.2. Dielektrik delinme dayanıklılığı.....	49
4.1.3. Dielektrik sabit ve dielektrik kayıp.....	49

4.2. Polimerlerde Dielektrik Relaksasyon ve Dielektrik Özelliklerin Zaman ve Frekans Bağlılığı.....	58
4.3. Relaksasyon Zamanının Sıcaklığa Bağlılığı.....	62
<b>BÖLÜM 5. PVDF’NİN YAPISI ve GENEL ÖZELLİKLERİ.....</b>	<b>73</b>
5.1. Giriş .....	73
<b>BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMA .....</b>	<b>90</b>
6.1. Giriş .....	90
6.2. Yönlendirilmiş Örneklerin Hazırlanması.....	91
6.3. Yönlendirilmiş Örneklerde X-ışını Kırınım Deneyleri.....	100
6.3.1. Giriş .....	100
6.3.2. Yönlendirilen örneklerin x-ışını kırınım desenleri .....	107
6.4. Örneklerde DSC Deneyleri.....	116
6.4.1. Giriş .....	116
6.4.2. Ölçüm sonuçları ve sonuçlarının değerlendirilmesi .....	117
6.5. LCR Metre İle Dielektrik Ölçümler.....	120
6.5.1. Giriş .....	120
6.5.2. Ölçüm tekniği .....	128
6.5.3. Ölçüm sonuçları ve sonuçların değerlendirilmesi .....	134
<b>BÖLÜM 7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>161</b>
<b>BÖLÜM 8. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>212</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>229</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>233</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>251</b>

## SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

$T_g$	: Camı geçiş sıcaklığı
$T_e$	: Erime sıcaklığı
$\sigma$	: Zorlama
$\varepsilon$	: Zorlanma
$\eta$	: Viskozite
$G$	: Makaslama modülü
$G'$	: Depolama modülü
$G''$	: Kayıp modülü
$U$	: Aktivasyon enerjisi
$R$	: Evrensel gaz sabiti
$\aleph$	: Elektriksel iletkenlik
$\overset{\text{P}}{\text{P}}$	: Birim hacimdeki elektrik momenti veya toplam polarizasyon
$\delta$	: Kayıp açısı
$\varepsilon$	: Kompleks permitivite veya dielektrik sabiti
$\varepsilon_0$	: Boşluğun elektriksel geçirgenliği
$\kappa'$	: Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı
$\kappa''$	: Kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmı
$D$	: Kayıp faktörü
$C_p$	: Örneğin ölçülen sığası
$W$	: Elektromanyetik alan enerjisi
$\tau$	: Relaksasyon zamanı
$\lambda$	: Uzama oranı
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTA	: Diferansiyel termal analiz
PE	: Polietilen
PET	: Polietilen tereftalat



POM : Polioksimetilen  
PP : Polipropilen  
PTFE : Politetrafloroetilen  
PVAc : Polivinil asetat  
PVC : Polivinil klorür  
PVDF : Polivinilidin florür



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. İki monomerden meydana gelen kopolimerin değişik düzenlemeleri .....	5
Şekil 2. 2. Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri .....	6
Şekil 2. 3. Vinil monomeri için taktik izomeri biçimleri .....	8
Şekil 2. 4. Etilenin iki uç konformasyonu; (a) perdeli, (b) dingin .....	9
Şekil 2. 5. 2-Bütenin ve 3-metil-hept-3-enin cis- ve trans- izomerleri. Bağ kırılması olmadan cis- yapıdan trans- yapıya geçilemez .....	10
Şekil 2. 6. a) Yönlendirilmemiş amorf polimer, b) Yönlendirilmiş amorf polimer ..	11
Şekil 2. 7. Polietilenteraftalat ın kristal yapısı .....	12
Şekil 2. 8. Yönlendirilmemiş PVDF'nin x-ışını saçılım profili. a) Kynar örneği, b) Kureha örneği .....	13
Şekil 2. 9. Yarı kristalin polimerlerde saçaklı misel yapısı .....	14
Şekil 2. 10. Katlanmış zincir lamel yapısı .....	15
Şekil 2. 11. Parakristalinite modelinin temsili diyagramı.....	16
Şekil 3. 1. Kristallenebilen bir polimerde hacim-sıcaklık eğrileri; (A) sıvı bölgesi, (B) bir miktar esneklik gösteren sıvı, (C) kauçuksu bölge, (D) camsı bölge, (E) kauçuksu bölge, (F) camsı yapı içerisinde kristalin bulunan bölge.....	17
Şekil 3. 2. Soğutma hızının $T_g$ üzerine etkisi.....	20
Şekil 3. 3. Young modülünün sıcaklığa bağlı değişimi.....	21
Şekil 3. 4. Bir polimerin farklı sıcaklıklardaki davranışı.....	22
Şekil 3. 5. Polimer zincirlerinin çekme kuvveti altında kalıcı yönelmesi.....	24
Şekil 3. 6. Yönelmenin tanımı.....	25
Şekil 3. 7. Hız gradyenti.....	28
Şekil 3. 8. Voigt veya Kelvin modeli.....	30
Şekil 3. 9. a) Elastik bir katının şekil değişimi, b) Lineer viskoelastik bir katının deformasyonu.....	32
Şekil 3. 10. Zamanın bir fonksiyonu olarak $J(t)$ sünme uyumu. $\tau'$ ise, karakteristik (geciktirme) zamandır.....	33

Şekil 3. 11. Zorlama relaksasyonu.....	34
Şekil 3. 12. Zamanın bir fonksiyonu olarak zorlama-relaksasyon modülü $G(t)$ . $\tau$ , karakteristik zaman (relaksasyon zamanı).....	35
Şekil 3. 13. Yüksek-frekans deformasyonu için zorlama ve zorlanmanın sinüzoidleri ve faz kayması; a) elastik, b) viskoz, c) viskoelastik cisimler.....	36
Şekil 3. 14. Maxwell modeli.....	40
Şekil 3. 15. Kompleks modül bileşenleri $G'$ ve $G''$ 'nün frekansa bağlı değişimleri...42	
Şekil 3. 16. $G'$ elastisite modülünün, $\epsilon$ zorlanma genliğinin ve $\tan\delta$ 'nın sıcaklık ve zorlanma frekansına bağlı değişimleri.....	43
Şekil 3. 17. Frekans ve sıcaklığa karşı zorlanma ve $\tan\delta$ değişimi.....	44
Şekil 3. 18. Bir relaksasyon sürecinin aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	46
Şekil 4. 1. (a) $\epsilon'$ ve $\epsilon''$ nün elektrik alana bağlı değişim diyagramları ve (b) sıcaklığa bağlı değişim diyagramları.....	53
Şekil 4. 2. İki dipol-grup (d.p.) kayıp bölgesi ve bir dipol-segmental (d.s.) kayıp bölgeye sahip polimerler için $\epsilon'$ ve $\epsilon''$ nün elektrik alan frekansına bağlılığı...56	
Şekil 4. 3. Daire diyagramı.....	62
Şekil 4. 4. Relaksasyon zamanının sıcaklığın tersi ile değişimi. 1: dipol-grup kayıpları ; 2: dipol-segmental kayıpları.....	64
Şekil 4. 5. PVAc ve amorf PET için $\kappa''(f)$ değişimi.....	66
Şekil 4. 6. Amorf ve yarıkristalin PET için $\kappa'(f)$ ve $\kappa''(f)$ değişimleri. Eğriler, Amorf PET için HN fonksiyonu ile uyumludur. Yarıkristalin PET için ise Cole-Cole fonksiyonu ile uyumludur.....	67
Şekil 4. 7. $\log f$ 'e göre dielektrik kayıp faktörünün maksimum eğrileri. a) $\alpha$ -cam geçiş sıcaklık bölgesinde, amorf ve kristalin PET'i kıyaslamaktadır, b) camsı geçişin altındaki $\beta$ -geçişini içindir.....	68
Şekil 4. 8. Amorf PET için $\beta$ cam geçiş bölgesinde $\kappa'(f)$ ve $\kappa''(f)$ değişimleri. Sıcaklıklar 10 derece aralıkla verilmiştir. Eğriler, Cole-Cole fonksiyonu ile uyumludur.....	69
Şekil 4. 9. Yarı kristalin ve amorf PET için $\beta$ cam geçiş bölgesinde $\kappa'(f)$ ve $\kappa''(f)$ değişimleri kıyaslanmıştır. Eğriler, Cole-Cole fonksiyonu ile uyumludur.....	70

Şekil 4. 10. Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı ve Kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimleri. Şekilde, $\beta$ ve $\gamma$ süreçleri için yaklaşık relakse olmuş ve olmamış kompleks dielektrik sabitleri gösterilmektedir. $\kappa_R$ , relakse olmuş, $\kappa_U$ ise relakse olmamış durumdaki kompleks dielektrik sabitleridir.....	71
Şekil 5. 1. PVDF'nin $\beta$ ve $\alpha$ kristal formları.....	74
Şekil 5. 2. 10 s'lik zorlama relaksasyon modülünün sıcaklığa bağlı değişimi.....	75
Şekil 5. 3. PVDF'nin iç-kayıp spektrum burulma sarkacının bir örneği.....	76
Şekil 5. 4. Dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) 110 Hz sabit frekansta sıcaklığa bağlı değişimi: (O) 1 (çekilmemiş film); (●) 2 (tek yönlü çekilmiş film); (7) 3 (DMMA çözeltilisinden dökme film); ( $\Delta$ ) 4 (kristal lifler); ( $\times$ ) 5 (DMFA çözeltilisinden dökme film).....	77
Şekil 5. 5. Dielektrik sabitinin imajiner (kayıp) kısmının ( $\kappa''$ ) 110 Hz sabit frekansta sıcaklığa bağlı değişimi. Örnek kodları Şekil 5.4 ile aynıdır.....	78
Şekil 5. 6. Mekaniksel modülün imajiner (kayıp) kısmının ( $E''$ ) sıcaklığa bağlı değişimi. (1) çekilmemiş film; (2) tek yönlü çekilmiş film; (3) DMMA çözeltilisinden dökme film.....	79
Şekil 5. 7. Farklı sıcaklıklarda kristalize edilip oda sıcaklığına kadar soğutulan PVDF örneklerinin DSC termogramları görülmektedir. a) T=428K b) T=437K c) T=433K d) T=434K e) T=435K. Isıtma oranı 5°C/dakika.....	85
Şekil 5. 8 . Yönlendirilmemiş PVDF örneğinin DSC termogramı (ısıtma oranı 10K/dakika).....	86
Şekil 5. 9. Yönlendirilmemiş PVDF'nin x-ışını kırınım ölçümü.....	87
Şekil 5. 10. Yönlendirilmemiş PVDF'nin x-ışını saçılım profili. a) Kynar örneği, b) Kureha örneği.....	88
Şekil 5. 11. 70°C'de Yönlendirilmiş Kureha örneği PVDF'nin x-ışını saçılım profili.....	89
Şekil 6. 1. Yönlendirme için hazırlanan çekme örneğinin ölçüleri.....	92
Şekil 6. 2. Yönlendirilmemiş PVDF örneği.....	92
Şekil 6. 3. Çekme düzeneğinin teknik resmi, 1) Fırın, 2) Şase, 3) Makara, 4) Dişli takımı, 5) Lata, Pabuç, 7) Halat, 8) Dişli yatağı, 9) Fırın kapağı.....	93

Şekil 6. 4. Sıcaklık kontrol cihazı.....	94
Şekil 6. 5. Çekme düzeneğinin üstten görünümü.....	95
Şekil 6. 6. Yönlendirilmiş çekme örneği. (a) Fırın içinde örnek tutuculara bağlı halde, (b) Örnek tutuculardan sökülmüş örnek.....	96
Şekil 6. 7. a)Yönlendirilmiş çekme örneği, b) Uzama oranlarının yerel değişimi, c) 6 mm çapında örnekler çıkartılmış çekme örneği.....	97
Şekil 6. 8. a) Yönlendirilmemiş çekme örneği b) Yönlendirilmiş çekme örneği.....	98
Şekil 6. 9. Yüzey paralelliği sağlamak için kullanılan aşındırma adaptörleri.....	99
Şekil 6. 10. Bragg kırınım yasasının temsili gösterimi. Ardışık ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ 'dır.....	101
Şekil 6. 11. Polioksümetilen'nin kristalin ve amorf kısımlara çözümlenmesi.....	102
Şekil 6. 12. PET'in kristalinitesinin belirlenmesinde gerekli olan üç örneğe ait kırınım desenleri.....	104
Şekil 6. 13. Orta-yoğunluklu PE'nin $2\theta$ -Şiddet değişimi.....	105
Şekil 6. 15. A örneklerine ait $2\theta$ -şiddet değişimleri, a) $\lambda=1$ , b) $\lambda=1.5$ , c) $\lambda=1.95$ , d) $\lambda=2.7$ .....	108
Şekil 6. 16. A örnekleri için, kristalinite oranının uzama oranına bağlı değişimi...	109
Şekil 6. 17. B örneklerine ait $2\theta$ -şiddet değişimleri, a) $\lambda=1$ , b) $\lambda=1.46$ , c) $\lambda=1.93$ , d) $\lambda=2.5$ .....	111
Şekil 6. 18. B örnekleri için, kristalinite oranının uzama oranına bağlı değişimi.	111
Şekil 6. 19. a)Yönlendirilmemiş PVDF'nin molekül zincir düzeni, b) çekerek yönlendirilmiş PVDF'nin molekül zincir düzeni.....	113
Şekil 6. 20. A ve B örnekleri için, kristalinite oranının uzama oranına bağlı değişimi.....	114
Şekil 6. 21. Tüm örnekler için , kristalinite oranının uzama oranına bağlı değişimi.....	115
Şekil 6. 22. Tipik DTA-DSC eğrileri .....	116
Şekil 6. 23. B çekme örneğine ait DSC termogramları.....	117
Şekil 6. 24. Isı akışının uzama oranına bağlı değişimi (iki farklı sıcaklık için).....	119
Şekil 6. 25. Çeşitli dielektrik ölçüm tiplerinin özeti.....	121
Şekil 6. 26. Frekans yanıtı analiz tekniğinin şeması.....	123
Şekil 6. 27. Düşük frekans bölgesinde aktif akım-voltaj dönüştürücülü ve değişken referans kapasitörlü aktif arabirimin şematik gösterimi.....	124

Şekil 6. 28. Yüksek frekans bölgesinde pasif değişken empedanslı ve pasif referans kapasitörlü aktif arabirimin şematik gösterimi.....	125
Şekil 6. 29. Bir ac empedans köprüsünün şematik gösterimi.....	126
Şekil 6. 30. Düşük frekans zaman bölge spektrometresinin şematik bir gösterimi..	127
Şekil 6. 31. Hewlett-Packard HP 4284 A LCR metre.....	128
Şekil 6. 32. İki-Terminal Bağlantısı.....	129
Şekil 6. 33. (a) ITC 502 Sıcaklık Kontrolü (b) Kreostat ve Vakum Pompası.....	131
Şekil 6. 34. Tüm ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü.....	132
Şekil 6.35.a) Yönlendirilmemiş örneğin reel dielektrik sabitinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.....	135
Şekil 6.35.b) $\lambda=1.5$ için A örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	136
Şekil 6.35.c) $\lambda=1.95$ için A örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	136
Şekil 6.35.d) $\lambda=2.7$ için A örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	137
Şekil 6.36.a) Yönlendirilmemiş örneğin imajiner dielektrik sabitinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.....	137
Şekil 6.36.b) $\lambda=1.5$ için A örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	138
Şekil 6.36.c) $\lambda=1.95$ için A örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	138
Şekil 6.36.d) $\lambda=2.7$ için A örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	139
Şekil 6.37.a) Yönlendirilmemiş örneğin kayıp faktörünün belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.....	139
Şekil 6.37.b) $\lambda=1.5$ için A örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.....	140
Şekil 6.37.c) $\lambda=1.95$ için A örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.....	140
Şekil 6.37.d) $\lambda=2.7$ için A örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.....	141

Şekil 6.38.a) Yönlendirilmemiş örneğin reel dielektrik sabitinin belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.....	141
Şekil 6.38.b) $\lambda=1.5$ için A örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	142
Şekil 6.38.c) $\lambda=1.95$ için A örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	142
Şekil 6.38.d) $\lambda=2.7$ için A örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	143
Şekil 6.39.a) Yönlendirilmemiş örneğin imajiner dielektrik sabitinin belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.....	143
Şekil 6.39.b) $\lambda=1.5$ için A örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	144
Şekil 6.39.c) $\lambda=1.95$ için A örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	144
Şekil 6.39.d) $\lambda=2.7$ için A örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	145
Şekil 6.40.a) Yönlendirilmemiş örneğin kayıp faktörünün belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.....	145
Şekil 6.40.b) $\lambda=1.5$ için A örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.....	146
Şekil 6.40.c) $\lambda=1.95$ için A örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.....	146
Şekil 6.40.d) $\lambda=2.7$ için A örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.....	147
Şekil 6.41.a) Yönlendirilmemiş örneğin reel dielektrik sabitinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.....	148
Şekil 6.41.b) $\lambda=1.46$ için B örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	149
Şekil 6.41.c) $\lambda=1.93$ için B örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	149
Şekil 6.41.d) $\lambda=2.5$ için B örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	150

Şekil 6.42.a) Yönlendirilmemiş örneğin imajiner dielektrik sabitinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri .....	150
Şekil 6.42.b) $\lambda=1.46$ için B örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	151
Şekil 6.42.c) $\lambda=1.93$ için B örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri .....	151
Şekil 6.42.d) $\lambda=2.5$ için B örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.....	152
Şekil 6.43.a) Yönlendirilmemiş örneğin kayıp faktörünün belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.....	152
Şekil 6.43.b) $\lambda=1.46$ için B örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.....	153
Şekil 6.43.c) $\lambda=1.93$ için B örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.....	153
Şekil 6.43.d) $\lambda=2.5$ için B örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.....	154
Şekil 6.44.a) Yönlendirilmemiş örneğin reel dielektrik sabitinin belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.....	154
Şekil 6.44.b) $\lambda=1.46$ için B örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	155
Şekil 6.44.c) $\lambda=1.93$ için B örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	155
Şekil 6.44.d) $\lambda=2.5$ için B örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	156
Şekil 6.45.a) Yönlendirilmemiş örneğin imajiner dielektrik sabitinin belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.....	156
Şekil 6.45.b) $\lambda=1.46$ için B örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	157
Şekil 6.45.c) $\lambda=1.93$ için B örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	157
Şekil 6.45.d) $\lambda=2.5$ için B örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.....	158



Şekil 6.46.a) Yönlendirilmemiş örneğin kayıp faktörünün belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.....	158
Şekil 6.46.b) $\lambda=1.46$ için B örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.....	159
Şekil 6.46.c) $\lambda=1.93$ için B örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.....	159
Şekil 6.46.d) $\lambda=2.5$ için B örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.....	160
Şekil 7. 1. a) $\epsilon'(\log f)$ değişimi, b) A çekme örneğine ait, c) B çekme örneğine ait, 260 K sabit sıcaklık değerinde farklı uzama oranları için $\kappa'(f)$ değişimi.....	163
Şekil 7. 2. 340 K sabit sıcaklık değerinde, farklı uzama oranları için $\kappa'(f)$ değişimi.....	164
Şekil 7. 3. a) Sabit bir frekans için $\epsilon'(T)$ değişimi, b) 100 Hz sabit frekans değerinde farklı uzama oranları için $\kappa'(T)$ değişimi.....	165
Şekil 7. 4. a) 80-300 K sıcaklık aralığı, b) 300-400 K sıcaklık aralığı için yönlendirilmemiş A örneğine ait $\kappa''(f)$ değişimleri.....	167
Şekil 7. 5. a) Kompleks dielektrik sabitinin imajiner ( $\kappa''$ ) kısmının, 110 Hz sabit frekansta sıcaklığa bağlı değişimi. (O) 1 (çekilmemiş film); (●) 2 (tek yönlü çekilmiş film); (7) 3 (DMMA çözeltilisinden dökme film); ( $\Delta$ ) 4 (kristal lifler); (x) 5 (DMFA çözeltilisinden dökme film) (Kakutani 1970), b) Bu çalışmada kullanılan yönlendirilmemiş PVDF örneğinin, 100 Hz sabit frekans değerinde kompleks dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	170
Şekil 7. 6. Yönlendirilmemiş PVDF örneği için, kompleks dielektrik sabitinin imajiner ( $\kappa''$ ) kısmının, 100 ve 120 Hz sabit frekansta sıcaklığa bağlı değişimi.....	171
Şekil 7. 7. Yönlendirilmemiş PVDF örneği için, 500 Hz sabit frekans değerinde kayıp faktörünün (D) sıcaklığa bağlı değişimi.....	172
Şekil 7. 8. Yönlendirilmemiş PVDF'de $\alpha$ ve $\beta$ -geçişleri için $\log \omega - 1/T$ değişimi...	173
Şekil 7. 9. Yönlendirilmemiş PVDF'de $\beta$ geçişi için $\log \omega - 1/(T-T_0)$ değişimi.....	174
Şekil 7. 10. a) $\alpha$ -geçişi, b) $\beta$ -geçişi için aktivasyon enerjilerinin uzama oranıyla değişimi.....	177

Şekil 7. 11. $\beta$ -geçişleri için aktivasyon enerjilerinin uzama oranıyla değişimi.....	177
Şekil 7. 12. 250 K sabit sıcaklıkta, yönlendirilmemiş PVDF için çizilen daire diyagramı.....	181
Şekil 7. 13. Yönlendirilmemiş PVDF için farklı sıcaklıklarda çizilen daire diyagramı.....	182
Şekil 7. 14. 250 K sabit sıcaklıkta, A çekme örnekleri için çizilen daire diyagramları.....	183
Şekil 7. 15. A çekme örneği için, relaksasyon zamanının sıcaklığa bağlı değişimleri.....	184
Şekil 7. 16. (150-250 K) sıcaklık aralığı için, A çekme örneğine ait relaksasyon zamanının sıcaklığa bağlı değişimleri.....	185
Şekil 7. 17. 250 K sabit sıcaklık için relaksasyon zamanının uzama oranına bağlı değişimi.....	186
Şekil 7.18a. A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	187
Şekil 7.18b. A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	188
Şekil 7.18c. A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	188
Şekil 7.18d. A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	189
Şekil 7.18e. A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	189
Şekil 7.18f. A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	190

Şekil 7.19a. A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	191
Şekil 7.19b. A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	191
Şekil 7.19c. A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	192
Şekil 7.19d. A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	192
Şekil 7.19e. A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	193
Şekil 7.19f. A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	193
Şekil 7.20a. A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	194
Şekil 7.20b. A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	195
Şekil 7.20c. A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	195
Şekil 7.20d. A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	196
Şekil 7.20e. A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	196
Şekil 7.20f. A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.....	197
Şekil 7.21. Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) belirli frekans ve farklı sıcaklıklarda, uzama oranlarına bağlı değişimi.....	198

Şekil 7.22a. 200 K sabit sıcaklıkta, farklı frekans değerleri için kayıp faktörünün (D) uzama oranına bağlı değişimleri.....	199
Şekil 7.22b. 250 K sabit sıcaklıkta, farklı frekans değerleri için kayıp faktörünün (D) uzama oranına bağlı değişimleri.....	200
Şekil 7.22c. 350 K sabit sıcaklıkta, farklı frekans değerleri için kayıp faktörünün (D) uzama oranına bağlı değişimleri.....	200
Şekil 7.22d. 400 K sabit sıcaklıkta, farklı frekans değerleri için kayıp faktörünün (D) uzama oranına bağlı değişimleri.....	201
Şekil 7.23. A örnekleri için kayıp faktörünün maksimum değerlerinin uzama oranına bağlı değişimleri. a) 120 Hz b) 300 Hz sabit frekans değerlerinde.....	203
Şekil 7.24. B örnekleri için kayıp faktörünün maksimum değerlerinin uzama oranına bağlı değişimleri. a) 120 Hz b) 300 Hz sabit frekans değerlerinde.....	204
Şekil 7.25. A örnekleri için sıcaklığın maksimum değerlerinin uzama oranına bağlı değişimleri. a) 120 Hz b) 300 Hz sabit frekans değerlerinde .....	205
Şekil 7.26. B örnekleri için sıcaklığın maksimum değerlerinin uzama oranına bağlı değişimleri. a) 120 Hz b) 300 Hz sabit frekans değerlerinde.....	206
Şekil 7.27. a) $\beta$ -relaksasyonu, b) $\alpha$ -relaksasyonu için ortalama sıcaklık değerlerinin frekansa bağlı değişimleri.....	209
Şekil 7.28. $\alpha$ -relaksasyonlarına ait sıcaklık değerlerinin, frekansa bağlı değişimleri. a) A-çekme örneği, b) B-çekme örneği'ne ait değişimler.....	210
Şekil 8. 1. 300 Hz sabit frekans için yönlendirilmemiş PVDF'e ait D(T) değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı.....	214
Şekil 8. 2. 300 Hz sabit frekans için yönlendirilmemiş PVDF'e ait $\kappa'(T)$ değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı.....	216
Şekil 8. 3. 300 Hz sabit frekans için yönlendirilmemiş PVDF'e ait $\kappa''(T)$ değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı.....	217
Şekil 8. 4. 300 Hz sabit frekans için A-1.5 örneği'ne ait D(T) değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı. ....	219
Şekil 8. 5. 300 Hz sabit frekans için A-1.5 örneği'ne ait $\kappa'(T)$ değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı. ....	220
Şekil 8. 6. 300 Hz sabit frekans için A-1.5 örneği'ne ait $\kappa''(T)$ değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı. ....	222

Şekil 8. 7. 300 Hz sabit frekans ve 300 K sabit sıcaklık değerleri için yönlendirilmemiş PVDF'e ait $D(\lambda)$ değişimi. ....	225
Şekil 8. 8. 300 Hz sabit frekans ve 300 K sabit sıcaklık değerleri için yönlendirilmemiş PVDF'e ait $\kappa'(\lambda)$ değişimi. ....	226
Şekil 8. 9. 300 Hz sabit frekans ve 300 K sabit sıcaklık değerleri için yönlendirilmemiş PVDF'e ait $\kappa''(\lambda)$ değişimi. ....	227
Şekil A. 1. Kompleks düzlem gösterimi (Argand diyagramı) . ....	234
Şekil B. 1. Yönlendirilmemiş PVDF'e ait x-ışını spektrumu. ....	236
Şekil D. 1. ac empedans köprüsü. ....	243
Şekil D. 2. Paralel bağlı RC devresi. ....	243
Şekil D. 3. Faz farkını gösteren vektör diyagramı. ....	245
Şekil E. 1. Serbest hacim kesrinin sıcaklık değişimi. ....	247

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 4. 1. Bazı Polar ve polar olmayan polimerlerin ( $10^3$ cps de) dipol-segmental ve dipol-grup kayıplarının $\tan \delta_{\max}$ değerleri.....	58
Tablo 5. 1. PVDF'nin Katalog Özellikleri .....	81
Tablo 5. 2. $\alpha$ -PVDF'nin yansıma değerleri.....	87
Tablo 6. 1. Yönlendirilen çekme örnekleri ve yönlendirme koşulları.....	99
Tablo 6. 2. Örneklerin x-ışını ölçüm koşulları.....	106
Tablo 6. 3. Örneklerin kristalin kesir oranları.....	112
Tablo 6. 4. Ölçüm Fonksiyonları.....	129
Tablo 6. 5. LCR metre ölçümleri yapılan çekme örnekleri ve kalınlık bilgileri.....	132
Tablo 6. 6. Farklı sıcaklıklarda yönlendirilmemiş PVDF için, örnek boyutları.....	134
Tablo 7. 1. A ve B örnekleri için Arrhenius bağıntısı ile hesaplanan $\alpha$ ve $\beta$ -relaksasyon geçişlerine ait Aktivasyon enerjileri.....	175
Tablo 7. 2. A ve B örnekleri için VF bağıntısı ile hesaplanan $\beta$ -relaksasyon geçişlerine ait Aktivasyon enerjileri.....	176
Tablo 7. 3. Yönlendirilmemiş PVDF için, Arrhenius bağıntısı ile hesaplanan $\alpha$ ve $\beta$ -geçişlerine ait aktivasyon enerjilerinin, literatür değerleri ile karşılaştırılması.....	178
Tablo 7. 4. Yönlendirilmemiş PVDF için, VF bağıntısı ile hesaplanan $\beta$ -geçişlerine ait aktivasyon enerjilerinin, literatür değerleri ile karşılaştırılması.....	178
Tablo 7. 5. A çekme örneği için $\alpha$ ve $\beta$ -relaksasyon geçiş sıcaklıklarının belirli frekanslardaki değerleri.....	207
Tablo 7. 6. B çekme örneği için $\alpha$ ve $\beta$ -relaksasyon geçiş sıcaklıklarının belirli frekanslardaki değerleri.....	208

Tablo 8. 1. $D(T)$ değişimi için elde edilen parametrelerin, uzama oranına bağlılığı.....	223
Tablo 8. 2. $\kappa'(T)$ değişimi için elde edilen parametrelerin, uzama oranına bağlılığı.....	223
Tablo 8. 3. $\kappa''(T)$ değişimi için elde edilen parametrelerin, uzama oranına bağlılığı.....	224
Tablo C. 1. Belirli koşullarda elde edilen LCR metre olm sonuçları.....	240
Tablo C. 2. $C_p$ , $D$ , $\kappa'$ ve $\kappa''$ için bağlı hatalar. ....	242



## **BÖLÜM 1. POLİMERLER**

### **1.1. Giriş**

Günlük hayatta yaygın olarak kullandığımız plastik, kauçuk, boya ve yapıştırıcı gibi maddelerin üretiminde kullanılan polimerler, belli atom gruplarından meydana gelen çok sayıdaki birimlerin (veya monomerlerin), kovalent bağlar ile birbirlerine bağlanmasıyla oluşan uzun bir zincir şeklindeki büyük molekülü maddelerdir.

Doğada yaygın olarak bulunan ve çok uzun yıllar polimerik özellikleri fark edilmeden kullanılan yün, selüloz, pamuk gibi maddeler doğal polimerlere iyi birer örnek teşkil eder. İşlenmeleri oldukça güç olan doğal polimerler, XX. yüzyılın başlarında teknolojinin de ilerlemesine paralel olarak, yerlerini yapay polimerlere bırakmaya başlamıştır. Doğal ve yapay polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması yeni bir bilim dalının doğmasına neden olmuştur.

Polimer malzeme biliminin 1900'lü yılların ortalarından itibaren çok büyük bir hızla gelişmesi sonucu, metallerin yerine kimyasal maddelerden fazla etkilenmeyen ve oldukça dayanıklı olan polimerik malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. İstenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olacak şekilde üretilebilmesi ve üretim maliyetinin düşük olması nedeniyle, polimerik malzemeler diğer bir çok malzemenin yerini almaya başlamıştır. Dolayısıyla, geleceğin malzemesi olarak ifade edilmesi hiç te yanlış değildir.

Molekül zincirlerinin birbirine göre düzeni (yönelme ve kristalinlik), yapının fiziksel özelliklerinin yöne bağlı olarak değişmesine neden olmaktadır. Doğal polimerlerde, moleküler yönelme oluşumları sırasında meydana gelir. Yapay polimerlerin bazılarında polimerizasyon sırasında yönelme oluşumları gözlenmiştir (örneğin,



POM ve PE). Genelde polimerler hazırlanırken yönelmezler, ancak birtakım sıralı işlemler sonucu yönlendirilirler. Polimerlerin yönlendirilmesi için en çok kullanılan teknik soğuk çekme işlemidir. Bu teknikte, polimer camsı geçiş sıcaklığının altında çekilerek yönlendirilir. Sıcak çekme işlemi ise, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde fakat, erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta yapılır. Yönelme, karmaşık halde bulunan molekül zincirlerinin, çekme yönü boyunca yönelmelerinden kaynaklanmaktadır. Polimerler; tek yönlü yönlendirme ile yönelme eksenini içeren tüm düzlemlerde mekaniksel anizotropi kazanırken, yönelme eksenine dik düzlemler izotrop kalmaktadır (Güney 1989).

Çalışmada kullanılan malzeme PVDF (Poli(vinilidin florür)), piezoelektrik özelliği bakımından oldukça ilgi çekicidir. Bu özelliğinden dolayı, ultrases elde etmek için transducer yapımında da kullanılabilir.

PVDF, sıcak çekme tekniği kullanılarak, kuru hava ortamında, sabit sıcaklık ve sabit hızda tek yönlü olarak yönlendirildi. Yönlendirme için kullanılan çekme düzeneği özel olarak yapıldı. Yönlendirilen çekme örneklerinden çıkartılan örneklerin ilk olarak x-ışını kırınım ölçümleri, sonra LCR metre ölçümleri yapıldı ve son olarak da DSC termogramları çektilirdi. Böylece yönlendirmenin etkileri, farklı deneysel yöntemlerle tespit edilmeye çalışıldı. Sonuçların tekrarlanabilirliğini görmek amacıyla, ölçümler farklı birkaç çekme örneği için yeniden yapıldı.

X-ışını kırınım desenlerinden yararlanarak, yönelme ile kristalinite oranı arasındaki ilişki incelendi ve yönelme ile yeni bir fazın oluşup oluşmadığı belirlenmeye çalışıldı. Daha sonra yapılan LCR metre ölçümleriyle, yönelmenin relaksasyon geçişleri üzerine etkileri ve geçişlerin frekans ile sıcaklığa bağlılıkları incelendi. Yönelme ile yeni bir fazın oluşup oluşmadığı, örneklerin DSC termogramları ile de desteklenmeye çalışıldı. Yine DSC termogramlarından, iki camsı geçişe sahip olan PVDF'nin bu özelliği de belirlenmeye çalışıldı.

Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler incelendiğinde, yönlendirilmemiş örneklere ait bazı fiziksel büyüklük değerlerinin, literatür değerleriyle son derece uyumlu olduğu görüldü. Bu ise, yapılan çalışmaların ve ölçümlerin duyarlılığını

görmek açısından önemliydi. Yönelmeye bağlı olarak kristalinite oranındaki artış, bazı fiziksel büyüklükler arasında çizilen değişim eğrilerinde yönelmeye bağlı olarak görülen sistematik kaymalar, beklenen sonuçlardı.

Bölüm 2’de polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapısı verildi. Bölüm 3’de polimerlerin genel mekaniksel özellikleri ve relaksasyon kavramı anlatıldı. Bölüm 4’de polimerlerin genel elektriksel özellikleri verildi. Bölüm 5’de PVDF’nin yapısı ve özellikleri verildi. Bölüm 6’ da deneysel çalışma ayrıntıları ile verildi. Bölüm 7’ de ölçüm sonuçları değerlendirildi. Bölüm 8’de ise elde edilen sonuçlar ışığında ileriye yönelik çalışma planları anlatıldı.



## BÖLÜM 2. POLİMERLERİN YAPISI

### 2.1. Kimyasal Yapı

Polimerlerin yapı taşı monomerdir. Monomerler kimyasal bağlarla bağlanarak uzun molekül zincirlerini oluştururlar. Polimerler, molekül zincirlerinin içerdiği monomerlerin türüne ve bunların diziliş şekillerine göre değişik sınıflara ayrılırlar.

Tek tür monomerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki yada daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. En basit polimer türü, aynı cins monomerden oluşan homopolimerlerdir. Bu tür polimerler;

$X(A)_i Y$

kimyasal sembolüyle gösterilirler. Burada A tekrarlanan birimi, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, i tekrarlanan birim sayısını göstermektedir. Bir homopolimer doğrusal olabileceği gibi, dallanabilir veya üç boyutlu ağ yapısı da gösterebilir (Baysal 1981).

Kopolimerler ise genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak, rasgele (random) kopolimeri meydana getirirler. Bununla beraber, alternatif (ardışık), blok (düzenli), graft (aşılı) ve steroblok kopolimerler, belirli bir düzen içerisinde şekillenirler (Şekil 2.1). Alternatif kopolimerde ise monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer, farklı homopolimerlerin uzun zincir segmentlerini içerir. Graft kopolimer ise, ana polimer zinciri üzerinde dallanmış farklı bir monomere sahip zincir segmentlerini içerir (Van Krevelen 2000, Saçak 2002, Bower 2002).

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-	Alternatif (ardışık) kopolimer
-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-B-B-	Random (rasgele) Kopolimer
-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-	Blok (düzenli) Kopolimer
-A-A-A-A-A-A-A-   B   -B-B-B-B-B-	Graft (Aşılı) Kopolimer

**Şekil 2. 1.** İki monomerden meydana gelen kopolimerin değişik düzenlemeleri (Van Krevelen 2000, Saçak 2002, Bower 2002).

Ana zincir üzerindeki atomlarda sadece yan grupların bulunduğu polimerler ise doğrusal (lineer) polimer olarak adlandırılır. Bu polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir (Şekil 2.2). Doğrusal polimerler, uygun çözücülerde çözünürler ve defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu polimerler ise dallanmış (branched) polimer olarak ifade edilir (Şekil 2.2). Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde başka dallar da bulunabilir. Yan gruplar, yan dal değildir.

Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin dallanmış polimerler, doğrusal polimerleri çözen çözücülerde çözünürler. Kristallenme eğilimlerinin zayıflığı açısından da doğrusal polimerlerden ayrılırlar.

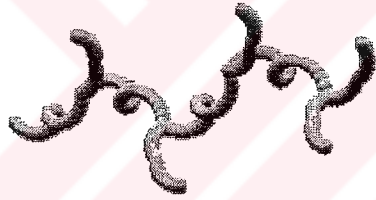
Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanması da olasıdır. Çapraz bağlı polimer denilen bu tip polimerlerde, çapraz bağ sayısının fazla olması ağ-yapılı polimer yapısına yol açar (Şekil 2.2).

Ağ-yapılı polimerlerde, tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için, polimer sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ-yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi, tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir. Çapraz bağlı polimerler ise çözünmezler fakat, uygun çözücülerde şişebilirler (Van Krevelen 2000, Saçak 2002, Bower 2002).



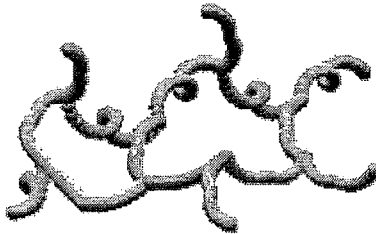
Doğrusal (Linear) Polimer

(a)



Dallanmış (Branched) Polimer

(b)



Ağ (Network) Polimer

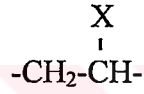
(c)

**Şekil 2. 2.** Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri (Van Krevelen 2000, Saçak 2002, Bower 2002).

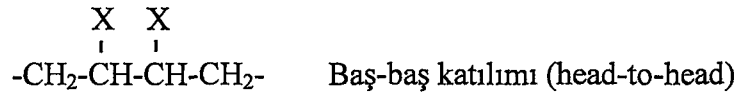
Polimerlerin bu bağlanım türleri, fiziksel özelliklerini etkileyen önemli faktörlerdir. Örneğin, doğrusal polimerler sıcaklık ve basınç altında yumuşadığı halde, çapraz bağlı ve üç boyutlu şebeke yapısına sahip polimerler oldukça iyi ısı dayanımı gösterirler (Baysal 1981).

Polimerlerin kimyasal yapısındaki diğer bir karmaşıklık, tekrarlama birimi veya tekrarlama biriminin bir takımı için, farklı kimyasal izomerik şekillenimlerin varlığıdır (Ward 1971).

Örneğin,



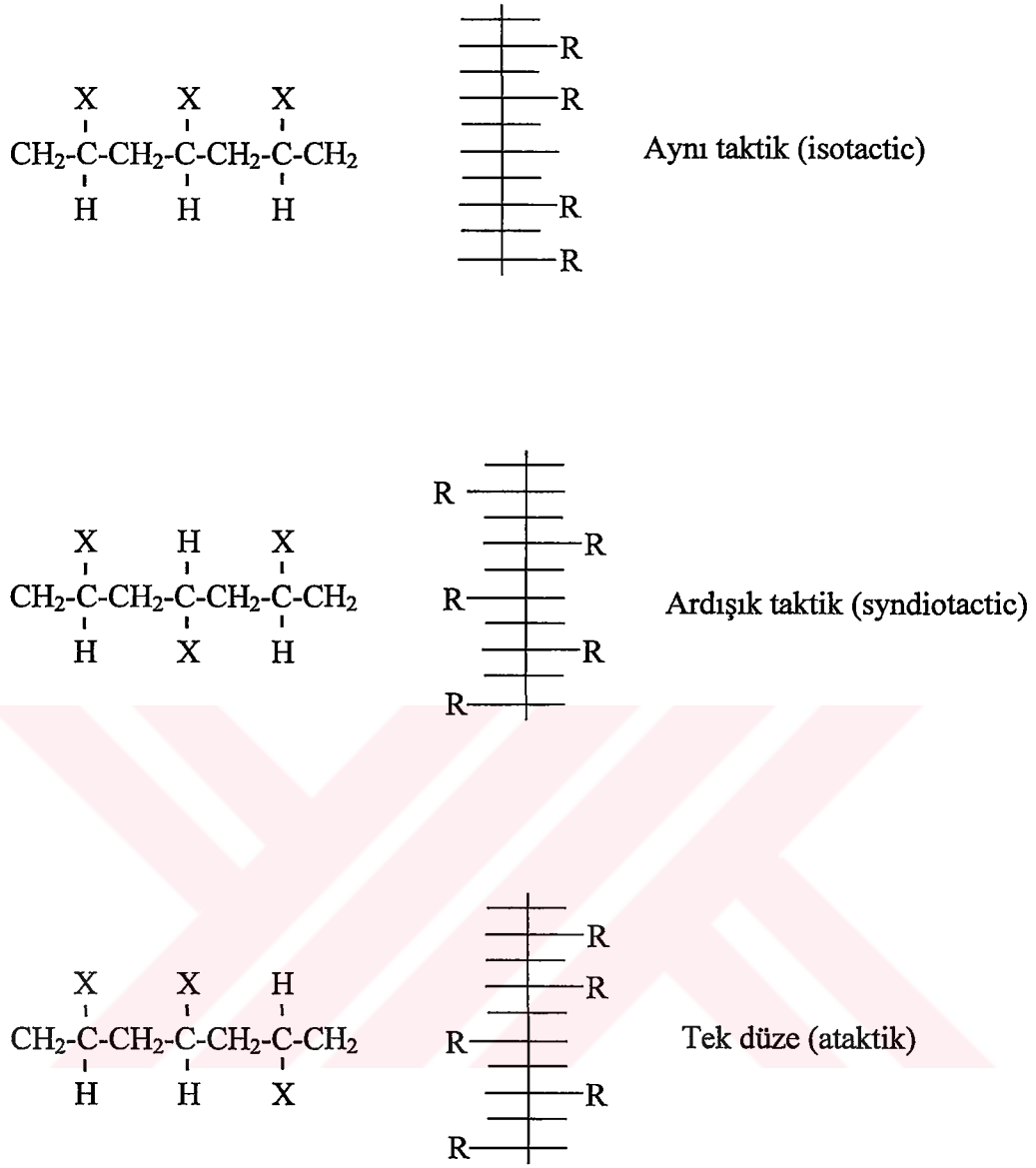
vinil monomeri için,



şeklinde iki bağlanım biçimi olasıdır.

Bu bağlanım şekilleri, polimerlerin kristalizasyon derecesini ve böylece mekaniksel özelliğini etkileyen önemli faktörler arasındadır.

Diğer karmaşık izomeri biçimi de, taktik izomeridir (Şekil 2.3). Örneğin aynı vinil monomeri için üç ayrı izomeri biçimi vardır (Ward 1971, Saçak 2002).

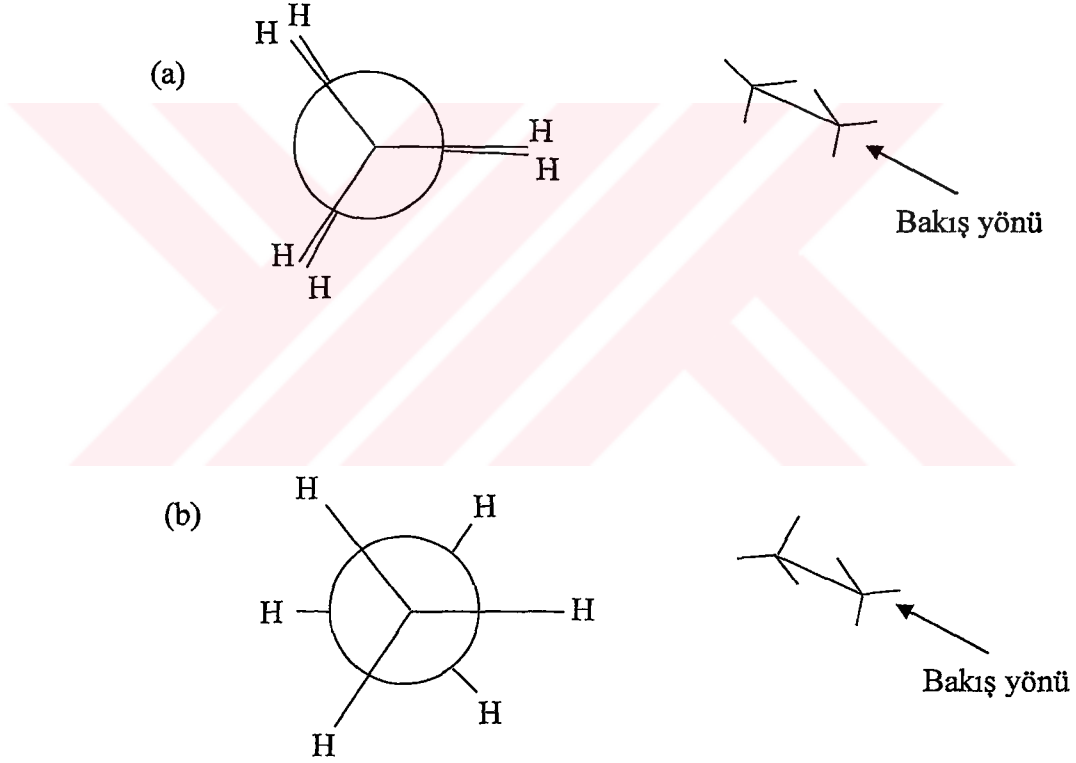


**Şekil 2. 3.** Vinil monomeri için taktik izomeri biçimleri (Ward 1971, Saçak 2002).

## 2.2. Fiziksel Yapı

Polimerler, sahip olduğu uzun molekül zincirlerinin uzaydaki konumuna göre iki yönden İncelenmelidir. Birincisi, komşu zincirlere bakılmaksızın tek bir zincirin düzenlenimi (konformasyon ve geometrik izomeri), ikincisi de zincirlerin birbirine göre düzenidir (yönelme ve kristalinlik).

Konformasyon izomeri, bağ kırılması olmadan tek bağlar etrafında dönmeyle, bir molekülün alabileceği geometrilerin hepsini kapsar. Etan ( $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ) gibi küçük bir moleküle C-C bağı doğrultusunda bakıldığında, C-C bağındaki dönmeye bağlı olarak her iki karbondaki üç hidrojenin konumunun, diğer karbondaki üç hidrojene göre sürekli değiştiği görülür (Şekil 2.4). C-C bağı etrafında dönmeler sırasında iki uç konformasyonla karşılaşılır. İlki, her iki karbondaki hidrojen atomlarının birbirlerinin tam karşısına geldiği perdeli, diğeri ise birbirlerinden en uzak olduğu dingin haldir. Dingin konformasyonu etilenin en kararlı halidir (Saçak 2002).



**Şekil 2. 4.** Etilenin iki uç konformasyonu; (a) perdeli, (b) dingin (Saçak 2002).

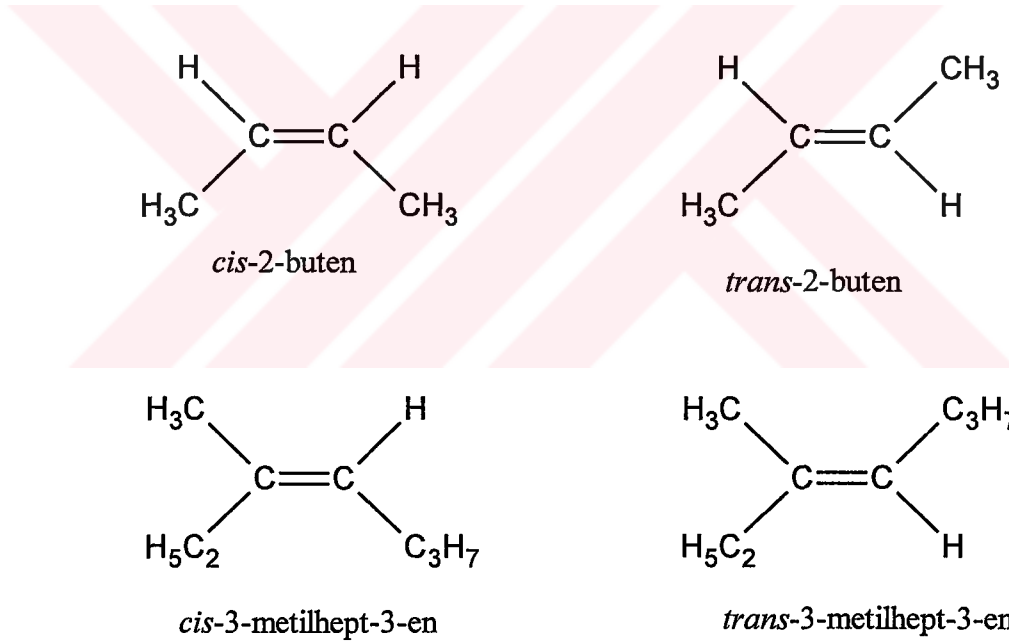
Polimerlerin ana zincirlerinde yüzlerce, binlerce atom bulunabilir. Bu atomlar arasındaki bağların dönmesiyle polimer zincirlerinin alabileceği konformasyonların sayısı, küçük molekülü maddelerle kıyaslanamayacak kadar fazladır. Ancak, polimer özellikleri ana zincir üzerindeki herhangi bir C-C bağı etrafında dönme



hareketiyle, polimer zincirinin alacağı yeni şekilden fazla etkilenmez. Bu nedenle, polimerde zincir konformasyonu çok önemli değildir (Saçak 2002).

Geometrik izomeri (veya cis-, trans- izomerliği) ise, yapısında çift bağ bulunduran moleküllerde gözlenen izomeri türüdür. Çift bağı oluşturan her bir karbon atomunda, farklı iki atom ya da grup bulunursa ortaya çıkar.

2- Bütenin çift bağında bulunan karbonlarda farklı iki grup bulunur, ancak bu gruplar diğer karbondaki gruplarla özdeştir. Özdeş gruplar molekül düzlemine göre aynı konumda bulunduğu cis-, zıt konumda bulunduğu ise trans-izomeri tanımlaması kullanılır (Şekil 2.5).

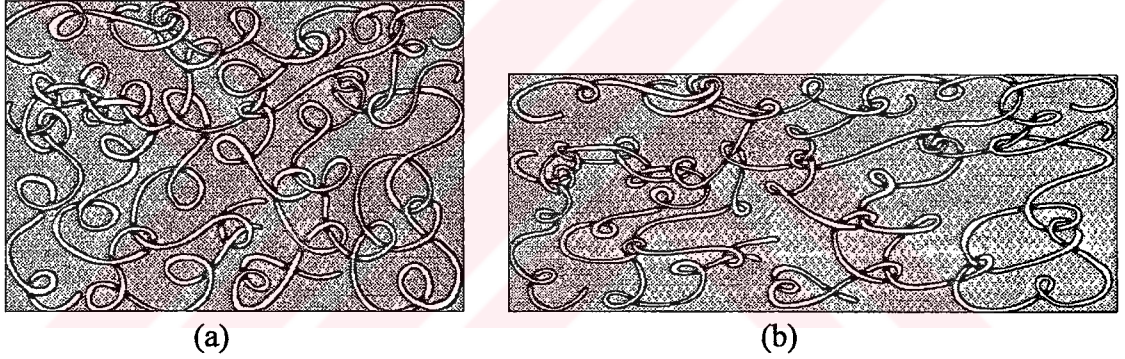


**Şekil 2. 5.** 2-Bütenin ve 3-metil-hept-3-enin cis- ve trans- izomerleri. Bağ kırılması olmadan cis- yapıdan trans- yapıya geçilemez (Saçak 2002).

Çift bağlardaki karbon atomlarından birisindeki iki atom ya da grup, diğer karbona bağlı atom ya da gruplara benzemeyebilir. Bu durumda küçük grupların (veya iri gruplar) aynı düzlemde bulunması cis-, zıt yönde bulunması trans- yapıya yol açar (Şekil 2.5).

Molekül zincirlerinin birbirine göre düzenlenişi göz önüne alındığında ise iki durum ortaya çıkmaktadır. Bunlardan biri yönelme, diğeri de kristalinliktir. Pek çok polimer, zincir dizilişi bakımından hiçbir özellik taşımayan çok karmaşık bir yapıya sahiptir (Şekil 2.6a).

Bu tür polimer amorf yapıdadır. Polimetil metakrilat, polistiren bu tür polimerlere örnektirler. Böyle polimerler çekilirse molekül zincirleri çekme yönü boyunca dizilme eğilimi gösterirler. Dışardan zorlama ile az da olsa bir düzenin sağlandığı böyle polimerlere yönelmiş amorf polimerler denir. Moleküler yönelme optik ölçümlerle gözlenebilir. X-ışını kırınım teknikleri, yönelmiş amorf polimer için, üç boyutlu düzene ait hiçbir bilgi vermez. Yönelmiş polimerlere, karışık yumakların uzaması olarak bakılabilir (Şekil 2.6b).

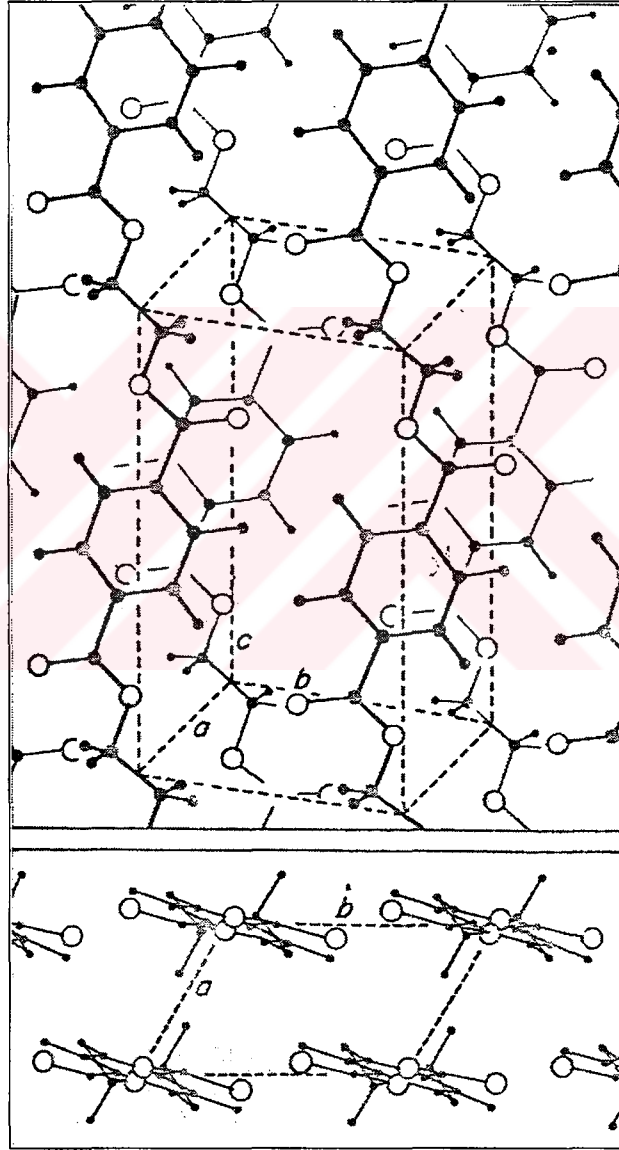


**Şekil 2. 6.** a) Yönlendirilmemiş amorf polimer, b) Yönlendirilmiş amorf polimer (Ward 1971).

Polimerler, polimerizasyon sırasında yönlenebildiği gibi, yönelmenin oluşturulması için en genel uygulama tekniği soğuk çekme işlemidir. Bu yöntemde polimer, camsı geçiş sıcaklığının altında çekilir. Bazı polimerler çekildiklerinde moleküler yönelmenin yanı sıra küçük yerel (local) lamel kristalleri de oluşabilir. Bu davranış, dizilmiş moleküllerin yan yana gelerek, uygun üç boyutlu bir yerleşim almalarıyla açıklanabilir. Pek çok polimer kristallendirilebilir.

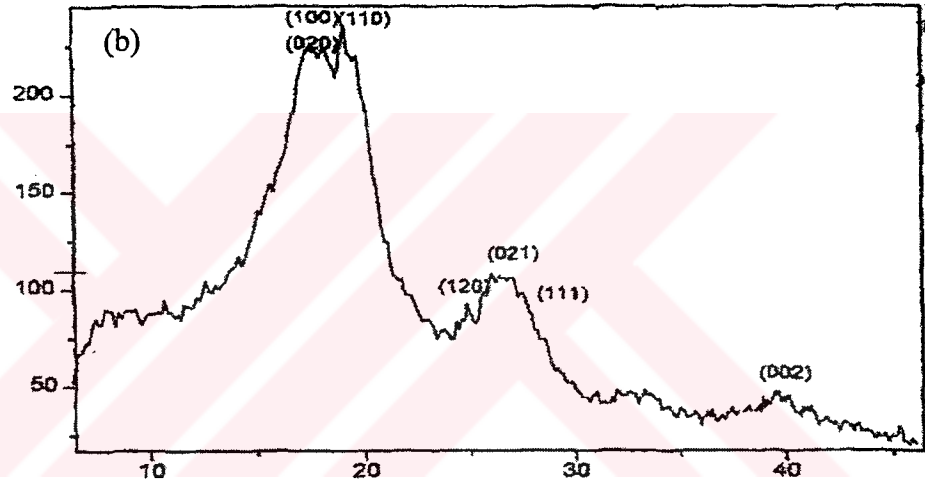
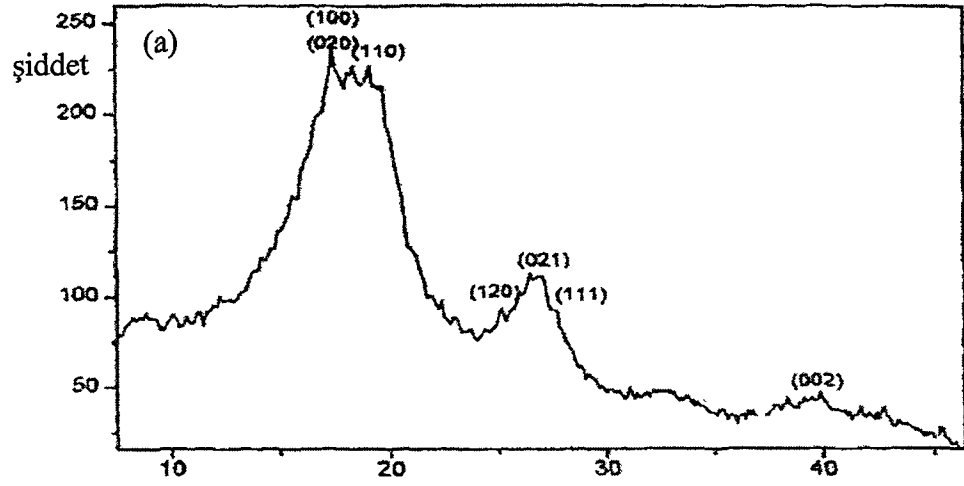
Örneğin, polietilenteraftalat içeren polimer eriyiği yavaşça soğutulursa kristalize olur. Böyle örnekler makroskobik anlamda yönlendirilmemişlerdir. Yani, yapı izotrop mekaniksel özelliğe sahiptir. Kristalin bölgelerin kristal yapıları x-ışını teknikleriyle elde edilirler (Fava 1980).

Şekil 2.7, polietilenteraftalat'ın kristal yapısını göstermektedir.



Şekil 2. 7. Polietilenteraftalat'ın kristal yapısı (Ward 1971).

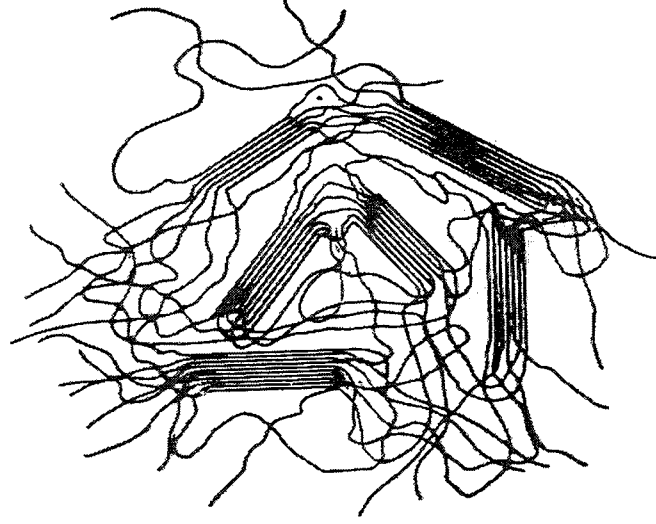
Kristalin polimerler x-ışınları altındaki kesikli yansımalara ek olarak çok geniş difuz saçılma gösterirler (Şekil 2.8).



2θ

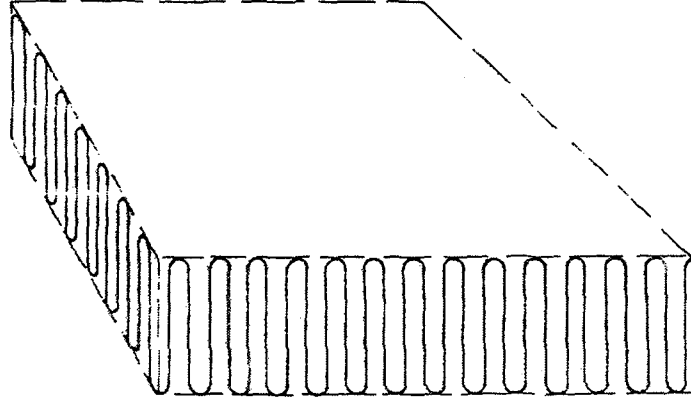
**Şekil 2. 8.** Yönlendirilmemiş PVDF'nin x-ışını saçılım profili. a) Kynar örneği, b) Kureha örneği (Sajkiewicz et al 1999).

Difuz saçılmalar amorf bölgelerden kaynaklanmaktadır. Yarı kristalin polimerlerde hem kesikli yansımaların hem de difuz saçılmaların gözlenmesi, kristalin polimerler için yeni bir yapı modelinin ortaya konmasına neden olmuştur. Molekül zincirlerinin düzensiz amorf bölgeden düzenli kristalin bölgeye geçiş yaptıklarını ifade eden bu modele saçaklanmış misel (fringed micelle) modeli adı verilir. Şekil 2.9, bu modelin temsili resmini göstermektedir.



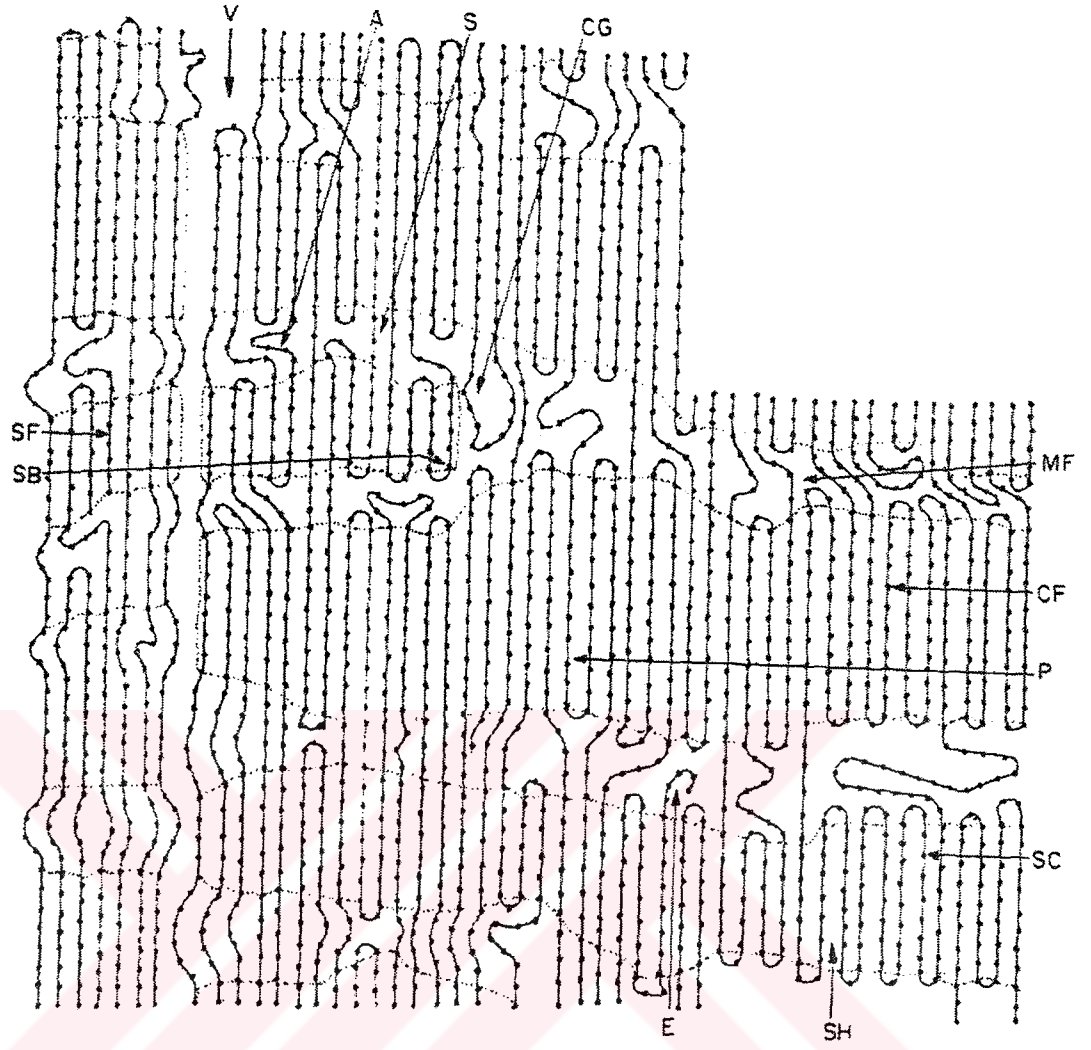
**Şekil 2. 9.**Yarı kristalin polimerlerde saçaklı misel yapısı (Van Krevelen 2000).

Bu model, seyreltilmiş polimer çözeltisinden büyütülmüş polimer kristalleri içinde, molekül zincir kıvrımlarının keşfi ile önemli düzeltmelere uğradı (Fischer 1957, Keller 1957, Till 1957). Örneğin, polietilen sıvı halden kristalize edildiğinde 10-20 mikron genişliğinde ve  $100 \text{ \AA}$  kalınlıklı tek kristal lamelleri oluşmaktadır. Elektron kırınımı deneylerinin, molekül zincirlerinin lameller yüzeyine yaklaşık olarak dik olduğunu göstermesi,  $1000 \text{ \AA}$  mertebesinde uzunluğa sahip molekül zincirlerinin, kristal içinde ileri ve geri katlanabildiğinin bir kanıtı olmuştur. Şekil 2.10, katlanmış zincir yapısını göstermektedir.



**Şekil 2. 10.** Katlanmış zincir lamel yapısı (Ward 1971).

Polimerlerin molekül yapısında gözlenen tüm bu fiziksel şekillenimler, Hosemann tarafından 1962 yılında bir başka morfolojik model ile bir araya getirilmiştir. Bu model, Şekil 2.11’de temsili olarak gösterilmiştir. Bir kristalin polimerde az veya çok bu yapı türleri bulunmaktadır (Van Krevelen 2000).



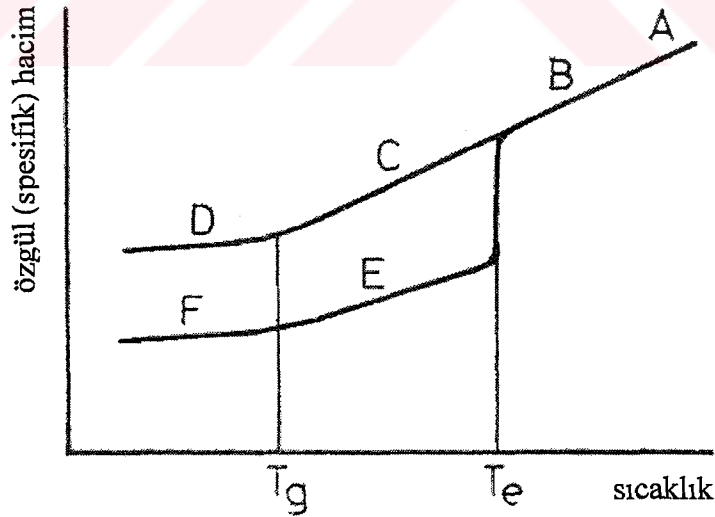
**Şekil 2. 11.** Parakristalinite modelinin temsili diyagramı (Van Krevelen 2000).

- |                                 |                       |
|---------------------------------|-----------------------|
| A: Amorf faz.                   | S: Düz zincirler.     |
| CF: Salkım lifler.              | SB: Kısa arka tutucu. |
| CG: Hacimdeki kristal büyümesi. | SC: Tekli kristal.    |
| E: Bir zincir sonlanması.       | SF: Tekli lifler.     |
| MF: Göç eden kıvrım.            | SH: Makaslama bölgesi |
| P: Parakristalin tabaka örgüsü. | V: Boşluklar.         |

## BÖLÜM 3. POLİMERLERİN GENEL MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİ ve MEKANİKSEL RELAKSASYON

### 3.1. Polimerlerin Termal Davranışları

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf kauçuksu bir eriyiktir. Zincirleri yumak görünümünde olup, rahatlıkla dönme ve bükülme hareketlerini yapabilirler. Aynı polimer çok düşük sıcaklıklarda ise sert bir katıdır. Erimiş bir polimer soğutulduğunda, birbirinden tamamen farklı iki şekilde katılaşabilir. Bunlardan biri camsılaşma, diğeri de kristallenmedir. Düzgün bir molekül yapıya sahip polimerin, hacim sıcaklık davranışları Şekil 3.1’de gösterilmektedir (Baysal 1981).



**Şekil 3. 1.** Kristallenebilen bir polimerde hacim-sıcaklık eğrileri; (A) sıvı bölgesi, (B) bir miktar esneklik gösteren sıvı, (C) kauçuksu bölge, (D) camsı bölge, (E) kauçuksu bölge, (F) camsı yapı içerisinde kristalin bulunan bölge (Baysal 1981).



Erimiş haldeki bir polimer yavaşça soğutulursa,  $T_e$  erime sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar ve içerisinde amorf madde içeren kristalin polimer elde edilir. Aynı polimerin hızla soğutulması halinde ise, kristallenme olmaksızın erime sıcaklığının altına inilebilir. Böylece, yarı kararlı aşırı soğumuş amorf polimer elde edilir. Sıcaklığın belli bir kritik değerin ( $T_g$ ) altına düşürülmesiyle, polimer sert ve kırılğan camsı bir hal alır.  $T_g$ , camsı geçiş sıcaklığı olarak adlandırılır (Baysal 1981).

Polimer zincirlerinin, kopolimerlerde olduğu gibi çeşitli yapı birimlerinden oluşması halinde, zincir parçalarının tek bir kristal örgüsüne yerleşebilmeleri olanaksızdır. Böyle polimerler, ABCD eğrisini izlerler. Bir polimerin, her iki termal geçişi ( $T_e$ ,  $T_g$ ) yada sadece bunlardan birini göstermesi, tamamen morfolojisine bağlıdır. Tümüyle amorf polimer sadece ( $T_g$ ) geçişi gösterirken, tümüyle kristalin bir polimer ise, sadece ( $T_e$ ) geçişi gösterir. Polimerlerin çoğu,  $T_e$  sıcaklığında bir miktar kristallendikleri için genellikle her iki geçişi de gösterirler (Baysal 1981).

Camsı geçiş sıcaklığının altında, polimerlerin amorf yada kristalin bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar, ötelenme, titreşim ve makaslama gibi hareketleri gerçekleştirebilirken, polimer zincirleri eğilip-bükülme tarzı hareketler yapamazlar. Bundan dolayı polimer zincirleri, dış etkilerle biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlanma durumunda ise kırılırlar. Amorf bölgelerdeki zincirlerin, kimyasal bağlar etrafında dönmesi için gereken enerji, camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında karşılanabilir ve böylece polimer zincirleri eğilip-bükülme hareketi yapabilirler.

Yarı-kristalin polimerlerde kristalin bölgelerin varlığından dolayı, makaslama ve koparma gibi bir dış etki uygulanmadığı sürece zincirler erime noktasına kadar birbirlerinden ayrılmazlar. Bu nedenle, yarı-kristalin polimerler camsı geçiş ve erime sıcaklıkları arasında esnek termoplastik davranış gösterirler.

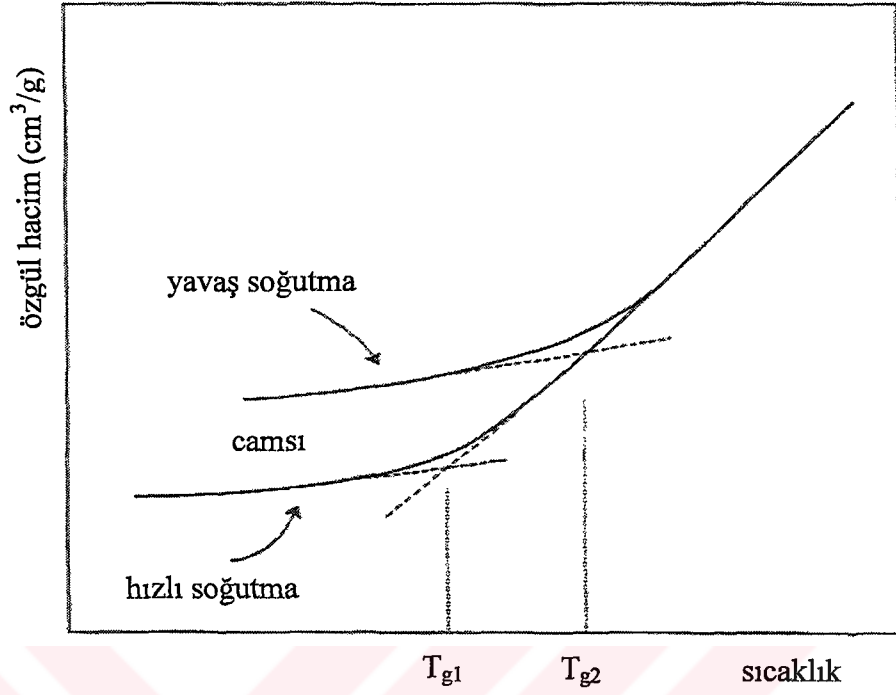
Tümüyle amorf polimerlerde, camsı geçiş sıcaklığı geçildikten sonra sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak zincir hareketliliği kademeli olarak artar. Polimer, kauçuk ve zamksı davranışlar üzerinden geçerek yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı hale geçer (Saçak 2002).

Polimerlerin genel özellikleri ve kullanım yerleri, camsı geçiş sıcaklıkları ile yakından ilişkilidir. Polimerin kullanıldığı sıcaklık, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ise dış etkiler, zincir hareketleri ile karşılanarak, enerji polimer örgüsü üzerine dağıtılabilir. Alışveriş poşetlerinin yapımında kullanılan polietilen, bu tip bir polimerdir.

Camsı geçiş sıcaklığı, serbest hacim kavramı üzerinden de açıklanabilir. Polimerin kırılğan yapıdan yumuşak bir yapıya geçebilmesi için, zincir etrafında eğilip-bükülme hareketlerini gerçekleştirebilecekleri bir hacme gereksinimleri vardır. Serbest hacim, toplam polimer hacmi içinde, zincirlerin kendi hacimleri dışında kullanabilecekleri diğer boş yerlerin tamamı anlamındadır. Başka bir ifadeyle, toplam polimer hacmi içerisinde, polimer molekülleri tarafından kullanılmayan hacimdir.

Serbest hacmin sayısal değeri, toplam polimer hacminin yaklaşık %2.5'ine ulaştığında, polimer zincirleri eğilip-bükülebilirler. Buna göre camsı geçiş sıcaklığı, serbest hacmin, toplam polimer hacminin %2.5'ine karşılık geldiği sıcaklık olarak da tanımlanır. Serbest hacim için verilen sayı yaklaşık bir değerdir ve polimerden polimere değişebilir.

Camsı geçiş sıcaklıklarının yüksek veya alçak olması, polimerlerin soğutma hızıyla yakından ilişkilidir (Şekil 3.2). Eriyik haldeki bir polimer hızla soğutulursa, düşük bir camsı geçiş değerine, yavaşça soğutulursa yüksek bir camsı geçiş değerine sahip olur. Eriyik polimerlerin hızlı soğutulması ile tümüyle amorf yapıda polimerler hazırlanabilmektedir (Saçak 2002).



**Şekil 3. 2.** Soğutma hızının  $T_g$  üzerine etkisi (Saçak 2002).

Polimer zincirlerinin eğilip-bükülme hareketleri, polimer ana zincirlerini oluşturan bağlar etrafındaki dönme kolaylığı ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, ana zincirdeki bağların dönmesini etkileyen her türlü özellik, camsı geçiş sıcaklığını da etkiler. Bu tür polimer özellikleri;

- 1) zincir esnekliği (veya zincir sertliği),
- 2) yan grup,
- 3) mol kütlesi,
- 4) dallanma ve çapraz bağ

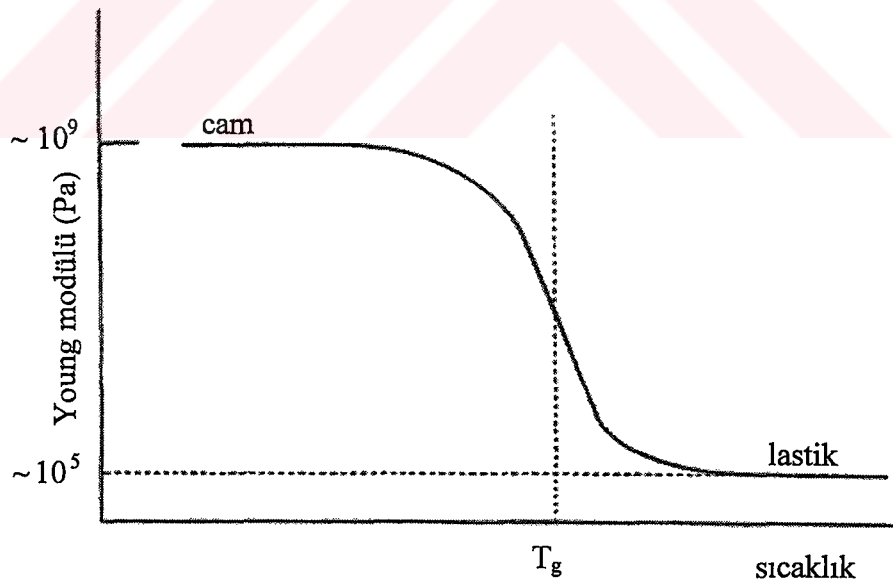
başlıkları altında toplanabilir (Saçak 2002).

### 3.2. Polimerlerin Genel Mekaniksel Özellikleri

Polimerlerde kimyasal bileşim, moleküler yapı ve zincir düzeni, fiziksel özelliği etkileyen önemli faktörlerdir. Polimeri, camsı bir katı veya viskoz bir sıvı gibi, belirli bir materyal tipi olarak tanımlamak zordur. Çünkü, mekaniksel özellikleri test koşullarına (sıcaklık, zorlama hızı ve zorlama miktarı) bağlıdır.

Polimerler, ölçüm zaman aralığı ve sıcaklığa bağlı olarak camsı, kırılabilir katı, lastik veya viskoz sıvı gibi görünüşlerinin tümünü gösterebilirler. Düşük sıcaklık veya yüksek frekans ölçümlerinde  $10^9$ - $10^{10}$  N/m<sup>2</sup> modüllü camsı olabilir. Aynı polimer, yüksek sıcaklık veya düşük frekanslarda, %100 gibi büyük uzamalara dayanıklı  $10^6$ - $10^7$  N/m<sup>2</sup> modüllü lastik şeklinde olabileceği gibi, yüksek sıcaklıklarda zorlama altında sürekli şekil değiştiren viskoz bir sıvı gibi davranabilir (Ward 1971).

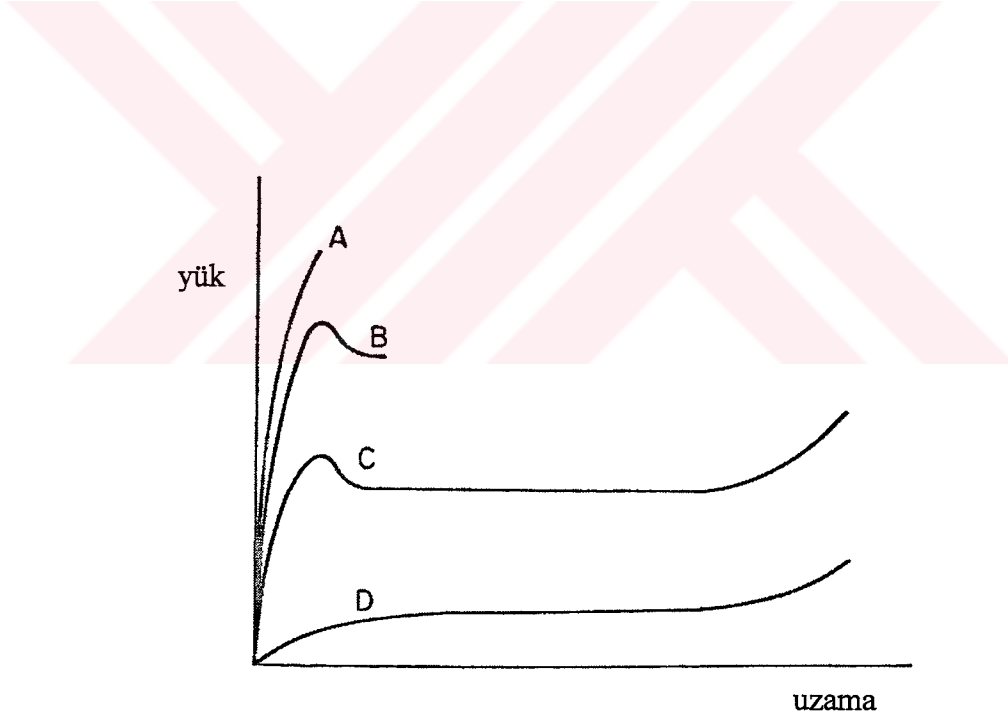
Şekil 3.3, bir polimerin Young modülünün sıcaklık ile değişimini göstermektedir.



Şekil 3.3. Young modülünün sıcaklığa bağlı değişimi (Bower 2002).

Camsı geçiş bölgesi olarak adlandırılan orta sıcaklık veya orta frekanslarda, polimerler ne camsı ne de lastik gibidir. Bu bölgede polimer orta seviyeli modüle sahip viskoelastik bir yapıdadır. Sünme (creep), geri alma (recoverable), gevrek kırılma (brittle fracture), boyunlaşma (necking) ve soğuk çekme (cold drawing) gibi polimer davranışının farklı özellikleri, farklı polimerlerin kıyaslamalı olarak ele alınmasıyla gözlenebilir. Tek bir polimerin belirli bir sıcaklık aralığında, zorlama altındaki davranışını ele almak ile, mekaniksel özelliklerin test koşullarına bağı olduğu daha kolaylıkla anlaşılabilir (Şekil 3.4).

Camsı geçişin oldukça altındaki sıcaklıkta yük, uzama ile yaklaşık lineer olarak artarken (A eğrisi), düşük uzamalarda (%10) kopma olur. Yüksek sıcaklıklarda ise, polimer lastik gibidir ve yük uzama eğrisi sigmoidal biçimindedir (D eğrisi).



**Şekil 3. 4.** Bir polimerin farklı sıcaklıklardaki davranışını (Ward 1971).

Kopma çok yüksek uzamalarda (~%300-1000) oluşur. Camsı geçişin aşağısındaki orta sıcaklık bölgelerinde yük uzama ilişkisi (B eğrisi), şekil verilebilen metalinkine (ductile metal) benzer biçimde, kopma noktasından önce bir yük maksimumunu (yield) gösterir.

Camsı geçişin çok az altındaki sıcaklık bölgesinde polimer, artan uzama ile yük maksimumu ve belli bir uzama sınırından sonra sabit yükte sürekli uzama (%300-1000) gösterir (C eğrisi).

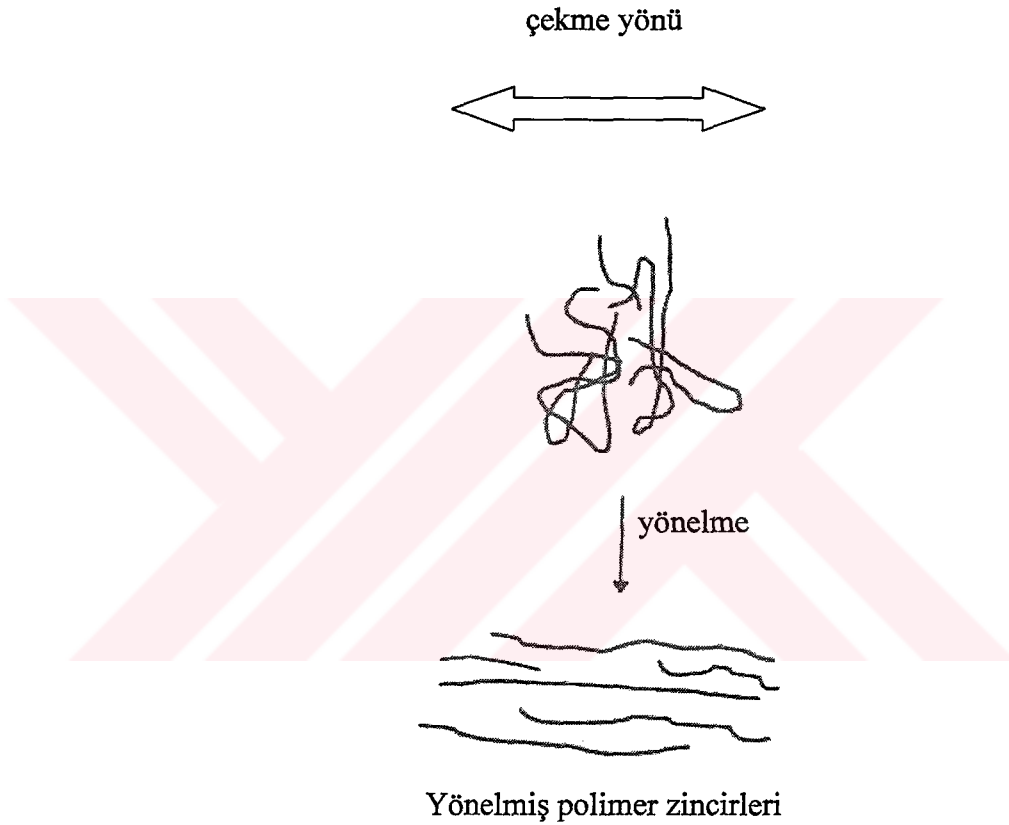
Hooke yasasına uyan elastik bir katı ile polimerlerin mekaniksel davranışları arasında belirgin beş önemli fark vardır. Birincisi; Elastik bir katıda zorlama etkisi ile oluşan şekil değişimi, katının geçmişinden veya zorlamanın uygulama hızından bağımsızdır. Oysa, polimerlerde şekil değişimi böyle etkilerden bağımsız değildir. Bu davranış, polimerler için şekil değişimi temel bağıntılarının zorlama ve zorlanmaya ek olarak, zamanın veya frekansın bir fonksiyonu olduğunu gösterir. İkincisi; Elastik bir katıda zorlama ve zorlanmaya ait tüm haller ters çevrilebilir. Yani, zorlama uygulamakla elde edilen şekil değişimi, zorlama ortadan kaldırıldığında tamamen yok olur. Bu, polimerler için her zaman doğru değildir. Üçüncüsü; Hooke yasasına uyan elastik bir katıda zorlanma, zorlama ile doğru orantılıdır. Bu, genel olarak polimerlerde doğru olmakla beraber, çok küçük zorlamalar için iyi bir yaklaşıklık ile uygulanabilir. Dördüncüsü; Zorlama ve zorlanmanın Hooke yasasındaki tanımları, yalnızca küçük şekil değişimleri için geçerlidir. Yüksek derecedeki şekil değişimleri göz önüne alındığında, zorlama ve zorlanmanın daha genel tanımlarını yapan bir kuram kullanılmalıdır. Beşincisi; Yönlendirilmiş polimerler anizotropik elastik özellikler gösterirler.

Polimerik yapının mekaniksel davranışları, yukarıdaki düşünceler ışığında beş ana grupta toplanabilir (Ward 1971).

- 1) Zamana bağlı davranış (viskoelastik davranış).
- 2) Telafi edilemeyen davranış (plastiklik ve akma).
- 3) Lineer olmayan viskoelastik davranış.
- 4) Büyük zorlamalardaki davranış (sonlu elastiklik ve lastik davranış).
- 5) Yönelmiş polimerlerin davranışı (mekaniksel anizotropi).

### 3.3. Yönelmiş Polimerlerin Elastik Özellikleri

Yönelme, polimer zincirlerinin tercihli bir eksen boyunca birbirlerine paralel olacak şekilde düzenlenme eğilimleri olarak tanımlanır (Şekil 3.5). Yönelme ile polimer zincirlerinin birbirlerine yaklaşması sonucu zincirler arası ikincil etkileşimler artar ve kristalin polimerlerde yönelme ile kristalinite yükselir (Saçak 2002).

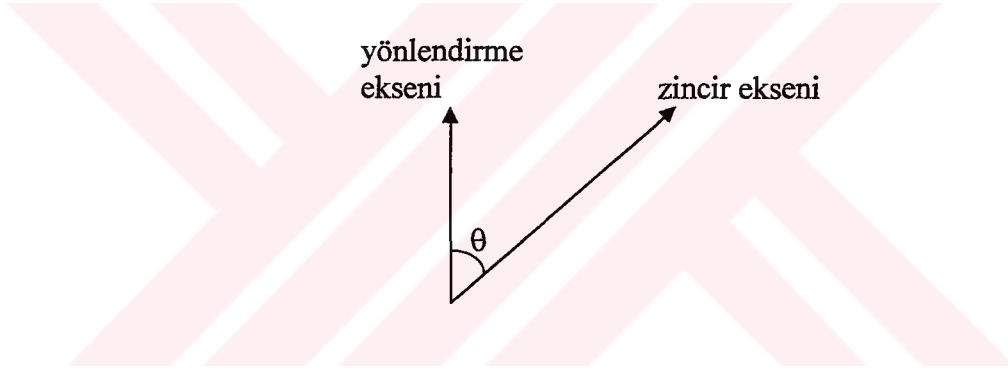


**Şekil 3. 5.** Polimer zincirlerinin çekme kuvveti altında kalıcı yönelmesi. (Saçak 2002).

Yönelme ile polimerler anizotrop fiziksel özellikler kazanırlar. Örneğin, yönelme eksenini yönündeki termal iletkenlik, termal genişleme, kırılma indisi ve elastik özellikler yönelme eksenine dik yöndekinden farklıdır (Takayanagi et al 1966, Ward 1971, Nakamura et al 1974, Choy et al 1978, Fava 1980, Güney ve diğ. 1991).

Özellikle yönelme eksenini boyunca elastik sertliğin, yönelme miktarına bağlı olarak artması ve yönelmemiş polimerlere göre çok yüksek değerlere ulaşması, yönelmiş polimerlere ilginin artmasına neden olmuştur. Yönelmiş polimerdeki bu anizotropi, tek bir molekül zincirinin, zincir eksenine dik ve paralel yöndeki bağların farklı olmasından kaynaklanan kendi iç anizotropisinin, yönelme eksenini boyunca etkin olması sonucu ortaya çıkar. Karmaşık haldeki molekül zincirleri, yönlendirme eksenini doğrultusunda yönelirler. Molekül zincirlerinin yönelme eksenini etrafındaki yeni düzenlenimi, yapıya anizotropi kazandırır.

Tek yönlü yönlendirmede molekül zincirlerinin yönelme dağılımını, Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, yönelme eksenini ve zincir eksenleri arasındaki açının fonksiyonu ile tanımlanır (Fava 1980).



**Şekil 3. 6.** Yönelmenin tanımı (Fava 1980).

Polimerler, genelde az veya çok, hem amorf hem de kristalin fazı içerdiklerinden, yönelmenin tam bir analitik tanımını yapmak zordur. Kristal fazın yönelim dağılımını, x-ışını kırınımı deneylerinden elde edilebilir. Amorf fazın yönelimini tam olarak veren bir teknik yoktur. Ancak amorf yönelim,

$$f = \frac{P_p - P_d}{P_p^0 - P_d^0}$$

şeklinde bir yönelim fonksiyonu ile ifade edilebilmektedir. Burada  $P_p$  ve  $P_d$  yöne bağlı bir fiziksel büyüklüğün, yönelme yönünde ve ona dik yönde ölçülen değerlerini



göstermektedir.  $P_p^0$  ve  $P_d^0$  ise, yöne bağlı değişen fiziksel büyüklüğün, molekül zincirleri tamamen yönelmiş olduğunda alacakları değerleri göstermektedir. Böylece,  $f$  tamamen yönelmiş haldeki molekül zincirlerin kesrini,  $1-f$  ise rasgele yönelmiş molekül zincirlerin kesrini verecektir. Yönelme fonksiyonunun hesaplanabilmesi ve bunun yönlendirme miktarı ile değişiminin gözlenmesi için pek çok deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan spektroskopik tekniklere örnek olarak x-ışını kırınımı, çift kırıcılığın ölçümü, infrared dicroism, ve NMR verilebilir (Fava 1980, Ward 1971, Lee et al 1988, Kaito et al 1988, Kretz et al 1988, Mirabella 1987, Rawson et al 1974).

Yönlendirilmiş polimerlerin göstereceği simetri ile tek kristal yapıların simetrisi arasındaki fark önemlidir. Polimerlerde yönelme ile oluşan anizotropi, tamamen yönlendirme biçimine bağlıdır. Özellikle her türlü yönlendirme ile oluşan anizotropinin belli bir simetriye sahip olacağını beklemek yanlış olur. Çünkü, amorf yapı katı polimerlerdeki anizotropinin esas kaynağı, molekül zincirlerinin yöne bağlı düzenlenimleridir. Bu düzenlenim, makroskobik anlamda yapının tümünde bir simetriyi sağlayacak şekilde ise ancak o zaman simetriden söz edilebilir. Yönlendirilmiş polimerlerin simetrisi kristal simetri ile karıştırılıp, sanki yönlendirme işlemi ile malzemenin kristal yapıya dönüştüğü şeklinde yanlış bir yorumlama yapılmamalıdır. Yönlendirilmiş polimerlerde sözü edilen simetri, yönlendirme eksenleri ile tanımlanan makroskobik yapı için geçerlidir. Böyle yapılarda, makroskobik yapı ile aynı simetriyi gösteren en küçük yapı birimi, esas yapı ile aynı molekül zincir yönelimine sahip olmalıdır. Birkaç molekül zincirinden oluşan en küçük yapı birimi için böyle bir simetriden söz edilemez. Oysa, tek kristalli katılarda, katının makroskobik anlamda gösterdiği simetri ile katının en küçük yapı birimi olan birim hücrelerinin gösterdiği simetri aynıdır. Yönlendirilmiş polimerlerdeki anizotropinin sahip olabileceği simetri, ancak makroskobik anlamda gözlenebilir. Örneğin, katı polimerler tek yönlü yönlendirme ile enine izotrop elastik simetri kazanırlar. Böyle bir yapıya makroskobik anlamda bakıldığında, yönelme eksenini içeren tüm düzlemlerin aynı anizotropiye sahip oldukları, yönelme eksenine dik düzlemlerin ise izotrop kaldığı görülür. Bu özelliklerin, hegzagonal simetriden kristallerinki ile aynı olması nedeniyle, böyle bir yapının elastik özellikleri beş bağımsız elastik sabit ile belirlenir. Aynı şekilde yapının ortorombik elastik simetri

göstermesi demek, yapının elastik özellikleri, ortorombik kristal yapılu katılardaki gibi dokuz bağımsız elastik sabitiyle belirlenebilmesi demektir (Güney 1989).

### **3.4. Polimerlerde Viskoelastik Davranış ve Mekaniksel Relaksasyon**

#### **3.4.1. Viskoelastik davranış**

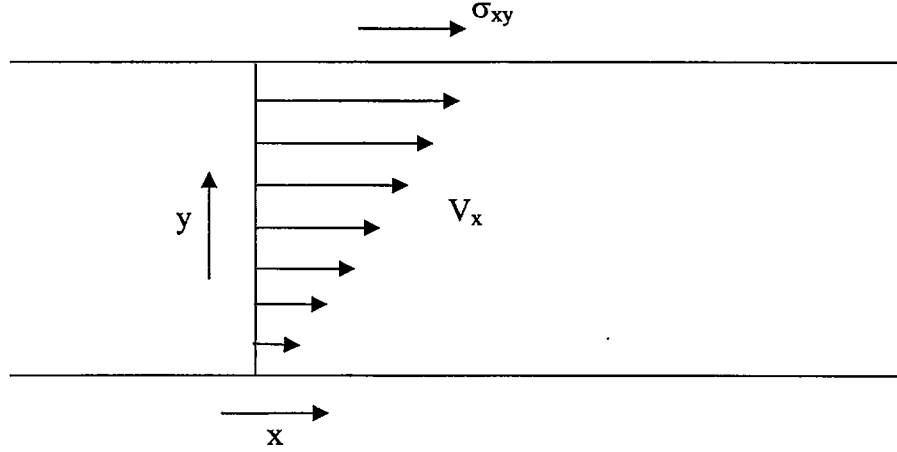
Genel olarak, bir maddenin elastik katı ve viskoz sıvı gibi iki farklı özelliğinden bahsedilebilir. Elastik katı, belirli bir şekle sahiptir ve bir dış kuvvetle yeni bir denge durumunu alır. Bu dış kuvvetlerin kaldırılması halinde, cisim orijinal şeklini yeniden alır. Katı, şekil değiştirme sırasında dış kuvvetlerle yapılan işten elde edilen tüm enerjileri depolar. Bu enerji, kuvvetler ortadan kaldırıldığında cismin tekrar eski halini almasını sağlar. Diğer yandan viskoz bir sıvı, belirli bir şekle sahip değildir ve dış kuvvetler altında tekrar geri dönmeyecek şekilde akma gösterir. Polimerler, viskoz sıvılar ile elastik katılar arasında orta bölgede yer alırlar.

##### **3.4.1.1. Lineer viskoelastik davranış**

Viskoziteyi tanımlayan Newton'un viskozite yasası, sıvı içinde  $\sigma$  zorlamasının (stress), hız gradyentiyle doğru orantılı olduğunu ifade eder (Denklem 3.1).

$$\sigma = \eta \frac{\partial V}{\partial y} \quad 3.1$$

Burada V hız,  $\eta$  viskozite ve y ise hız gradyentinin yönüdür. Şekil 3.7, y yönündeki hız gradyentini göstermektedir.



**Şekil 3. 7.** Hız gradyenti (Ward 1971).

xy düzleminde hız gradyenti ise,

$$\sigma_{xy} = \eta \left( \frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x} \right) \quad 3.2$$

şeklinde ifade edilir.

Burada  $\frac{\partial V_x}{\partial y}$  ve  $\frac{\partial V_y}{\partial x}$  sırasıyla, y ve x yönlerinde hız gradyentidir.

$V_x = \frac{\partial u}{\partial t}$  ve  $V_y = \frac{\partial v}{\partial t}$  olduğundan u ve v sırasıyla, x ve y yönünde yer değiştirmelerdir.

$$\sigma_{xy} = \eta \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right) \right] = \eta \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \eta \frac{\partial \epsilon_{xy}}{\partial t} \quad 3.3$$

Görüldüğü üzere, makaslama zorlaması ( $\sigma_{xy}$ ), makaslama zorlanmasının ( $\epsilon_{xy}$ ) zamanla değişimiyle orantılıdır. Orantı katsayısı ise viskozluğu ifade eder. Dikkatle bakıldığında, zorlama ve zorlanma arasındaki bu ilişki, diğer elastik katılardaki ilişkiden farklıdır. İdeal elastik katılarda zorlama, zorlanmanın kendisiyle doğru orantılıyken (Hooke yasası), viskoz sıvılarda zorlanmanın zamanla değişimiyle orantılıdır (Ward 1971).

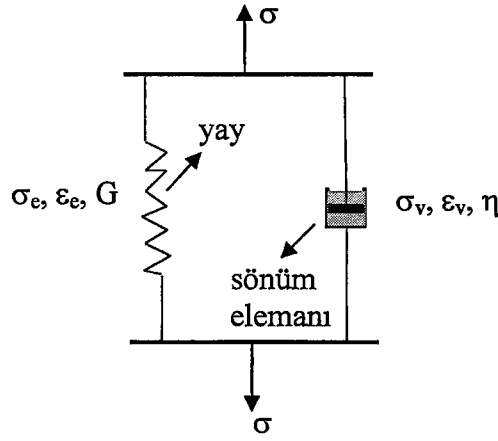
Lineer viskoelastik özellik gösteren maddelerde, zorlama-zorlanma ilişkisi, Voigt veya Kelvin modeli için Denklem 3.4 ile verilir. Bu denklem, viskoelastik davranışın basit bir modelini göstermektedir.

$$\sigma_{xy} = (\sigma_{xy})_E + (\sigma_{xy})_V = G\epsilon_{xy} + \eta \frac{\partial \epsilon_{xy}}{\partial t} \quad 3.4$$

Burada  $(\sigma_{xy})_E$  elastik davranışı,  $(\sigma_{xy})_V$  viskos davranışı temsil ederken, G makaslama modülü olarak ifade edilir.

Voigt veya Kelvin modeli, viskoelastik malzemelerin davranışını belirlemek için öne sürülen modellerden en basit olanıdır. Bu model, bir yay ve bir sönüm elemanını (amortisör) içermektedir. Yay, malzemenin elastik özelliğini, sönümleme elemanı ise viskoz özelliğini yansıtmaktadır. Malzemenin sünme davranışını ifade eden Voigt veya Kelvin modelinde, yay ve sönüm elemanı birbirine paralel bağlıdır (Şekil 3.8).

Sisteme dışardan bir kuvvet uygulandığında, elemanlarda meydana gelen zorlanmalar eşittir ( $\epsilon = \epsilon_e = \epsilon_v$ ). Sistemdeki zorlama ise, elemanlarda meydana gelen zorlamaların toplamıyla ifade edilir ( $\sigma = \sigma_e + \sigma_v$ ).



**Şekil 3. 8.** Voigt veya Kelvin modeli (Ward 1971).

Yay ve sönüm elemanı için zorlama ( $\sigma$ ) ve zorlanma ( $\epsilon$ ) arasındaki ilişkiler sırasıyla,

$\sigma_e = G\epsilon_e$  ve  $\sigma_v = \eta \frac{d\epsilon_v}{dt}$  şeklindedir. ( $\epsilon = \epsilon_e = \epsilon_v$ ) ve ( $\sigma = \sigma_e + \sigma_v$ ) ifadelerinden

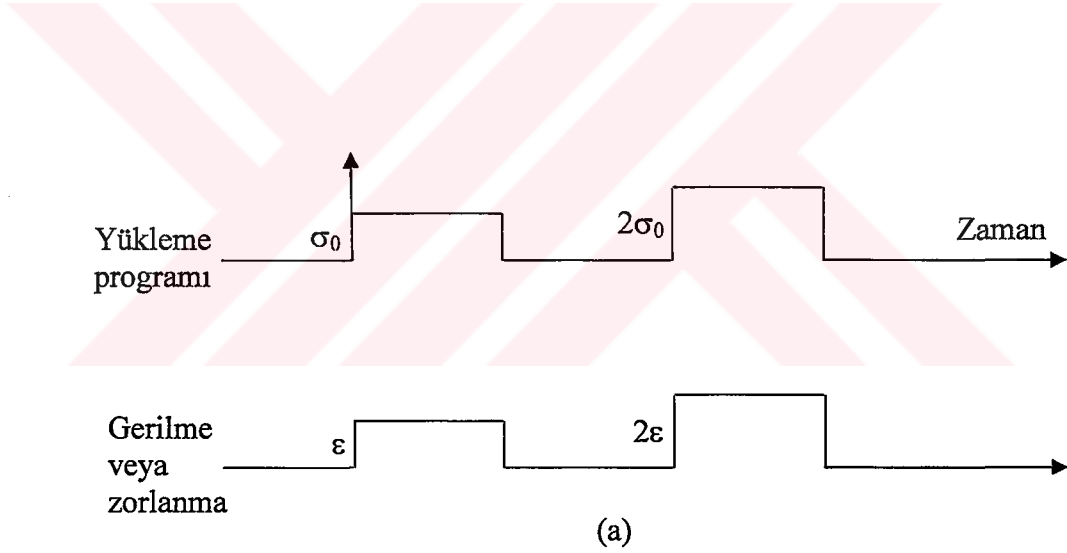
yaralanarak  $\sigma = G\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt}$  elde edilir (Ward 1971).

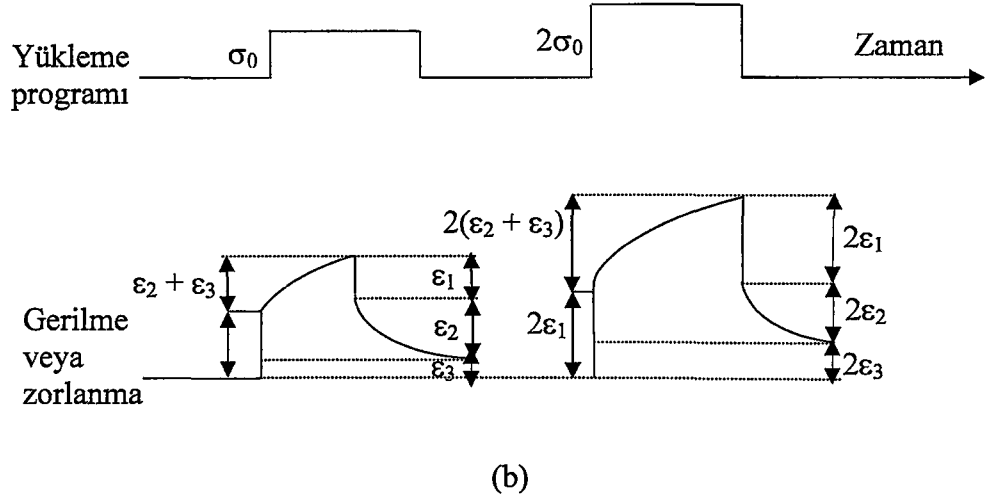
Lineer viskoelastik davranış üzerine yapılan deneysel çalışmaların çoğu, Young modülü veya makaslama modülü ölçümlerine karşılık gelen şekil değişiminin tek bir biçimiyle sınırlıdır. Genelde lineer viskoelastik özellikle ilgili tartışmalar, tek boyutlu modeller üzerinde yapılmaktadır. Tam bir viskoelastik davranışı ifade edebilmek için daha kompleks tanımlamalar gereklidir. Elastik bir katıda temel bağıntıların tanımlanmasında, zorlanmaların küçük olduğu, zorlama ve zorlanma arasında lineer ilişki olduğu varsayılır. Viskoelastik malzemelerde zamana bağlı şekil değişimi söz konusu olduğundan, genel bağıntıların daha da geliştirilmesi gerekmektedir (Ward 1971).

### 3.4.1.2. Sünme

Lineer viskoelastik davranışın tartışılmasında sabit bir yükleme altında tek boyutlu sünme halini göz önüne alalım. Elastik bir katı için  $\sigma_0$  ve  $2\sigma_0$  zorlamalarına karşılık gelen şekil değişimleri, Şekil 3.9a'da görülmektedir. Şekil 3.9a'dan görüldüğü gibi, oluşan zorlanma ile zorlama tam olarak doğru orantılıdır.

Aynı yükleme programının lineer viskoelastik katıya uygulanması ile oluşan zorlanma ise Şekil 3.9b'de gösterilmiştir. Toplam zorlanma ( $\epsilon$ ),  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  ve  $\epsilon_3$  gibi üç ayrı kısımdan oluşur.  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_2$  sırasıyla, anlık (immediate) ve gecikmiş (delayed) elastik deformasyon olarak tanımlanır.  $\epsilon_3$  ise Newtonian akması olarak adlandırılan, viskozitenin Newton yasasına uyan bir viskoz sıvının deformasyonu ile tanımlanan deformasyon kısmıdır.





**Şekil 3. 9.** a) Elastik bir katının şekil değişimi, b) Lineer viskoelastik bir katının deformasyonu (Ward 1971).

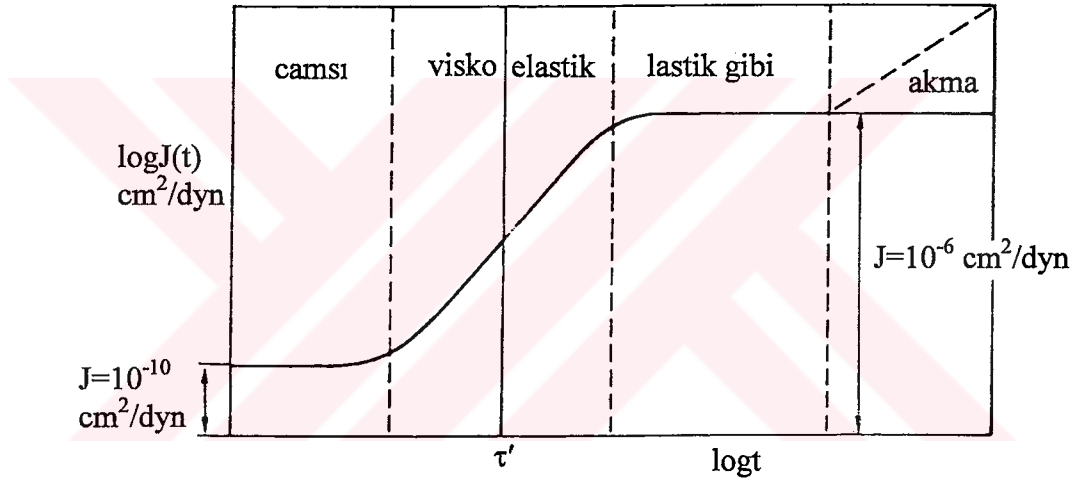
Örnek, lineer davranış sergilediğinden zorlanmanın  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  ve  $\epsilon_3$  genlikleri, uygulanan zorlamanın genliği ile tam orantılıdır. Bu basit yüklem deneyi, sadece zamanın fonksiyonu olan  $J(t)$  sünme uyumunu öngörmektedir (Denklem 3.5).

$$\frac{\epsilon(t)}{\sigma} = J(t) = J_1 + J_2 + J_3 \quad 3.5$$

Burada  $J_1$ ,  $J_2$  ve  $J_3$  sırasıyla  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  ve  $\epsilon_3$ 'e karşılık gelir.

Katı polimerlerin oda sıcaklığında çok büyük viskozitelerinden dolayı Newtonian akmasını ifade eden  $J_3$  terimi, ihmal edilebilir. Lineer amorf polimerler, camsı geçişlerinin üzerindeki sıcaklıklarda sonlu bir  $J_3$  değerine sahiptirler, fakat daha düşük sıcaklıklardaki davranışlarında  $J_1$  ve  $J_2$  terimleri baskındır. Çapraz bağlı polimerlerde  $J_3$  terimi görülmez, ancak kristalin oranı yüksek polimerlerde de çok iyi bir yaklaşıklık durumunda geçerlidir. Elastik ve gecikmiş tepkiler arasında gerçek bir ayırım söz konusudur. Bazı makalelerdeki sünme deneylerinde, anlık elastik tepki oluşumuna değişik relaksasyon mekanizmalarının neden olduğu ve yeterince uzun bir sürede gözlenebilen gevşemiş (relaxed) tepkiden ayırt etmek için, gevşememiş (unrelaxed) tepki olarak isimlendirilir (Ward 1971).

Şekil 3.10, yalnızca tek relaksasyon geçişli ideal bir amorf polimer için, geniş bir zaman eşeli üzerinde sabit bir sıcaklıkta uyumun değişimini göstermektedir. Şekil 3.10'dan görüldüğü gibi, çok kısa süren (büyük frekans) deneyler için  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/dyn'lik bir uyum gözlenmektedir ve polimer camsı bir katı gibi davranmaktadır. Çok uzun süren (küçük frekans) deneyler için uyum,  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/dyn düzeyindedir ve polimer lastik bir katı gibi davranır. Camsı bölgede olduğu gibi, bu bölgede de uyum zamandan bağımsızdır. Orta düzeyli zamanlarda (orta frekans) ise uyum zamana bağlıdır ve sayısal olarak bu iki değerin arasında kalmakta ve polimer, viskoelastik bir katı davranışı sergilemektedir.



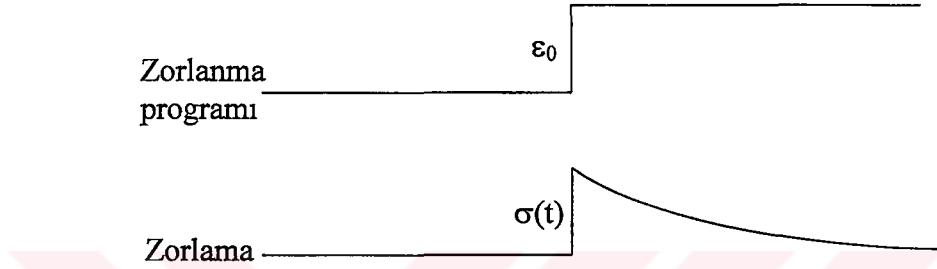
**Şekil 3. 10.** Zamanın bir fonksiyonu olarak J(t) sünme uyumu.  $\tau'$  ise, karakteristik (geciktirme) zamandır (Ward 1971).

Bu tartışmalar, polimerlerin davranışında gözlem süresinin önemli olduğunu ve deneyin zaman eşelinin, davranış biçimini doğrudan belirlediğini göstermiştir. Yapılacak deneyin zaman eşelinde, her polimer için temel bir parametre söz konusudur. Sünme için bu parametre,  $\tau'$  gecikme süresi olarak adlandırılır ve diyagramda zaman eşelinin orta bölgesine düşer. Polimerlerde sıcaklığın etkisinin anlaşılmasında,  $\tau'$ 'nün sıcaklığa bağlılığının bilinmesi önemlidir. Sıcaklığın artması ile moleküler yeniden düzenlenim frekansı artmaktadır. Bu durumda, çok düşük sıcaklıklarda camsı bir katı gibi davranırken, çok yüksek sıcaklıklarda yumuşak bir lastik gibi davranmaktadır (Ward 1971).



### 3.4.1.3. Zorlama (Stress) relaksasyonu

Sabit bir zorlanma (strain) altındaki polimerin davranışında, zorlamanın zamana bağlı değişimini göz önüne alalım (Şekil 3.11). Herhangi bir sistemin dengede olmadığı bir durumdan dengedeki duruma geçişi, relaksasyon olarak adlandırılır.



Şekil 3. 11. Zorlama relaksasyonu (Ward 1971).

Bir sistemin durumu, zorlanma altındaki bir değişimle karakterize ediliyorsa, bir zorlama relaksasyonundan söz edilir. Basit bir relakse olan sistem için denge durumuna yaklaşma hızı, o sistemin denge durumundan uzaklaşmasıyla orantılıdır. Eğer, örnek içindeki zorlama  $\sigma$  ile gösterilirse, zorlamanın değişim hızı yani zorlanmamış duruma dönme hızı, zorlama ile orantılıdır,

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau} \sigma \quad 3.6$$

burada  $1/\tau$  polimerin yapısına ve özelliklerine bağlı bir orantı faktörüdür. Zamanı  $t=0$ 'dan herhangi bir  $t$  anına ve zorlamayı da  $\sigma_0$ 'dan herhangi bir  $\sigma$  değerine integre ettiğimizde

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad 3.7$$

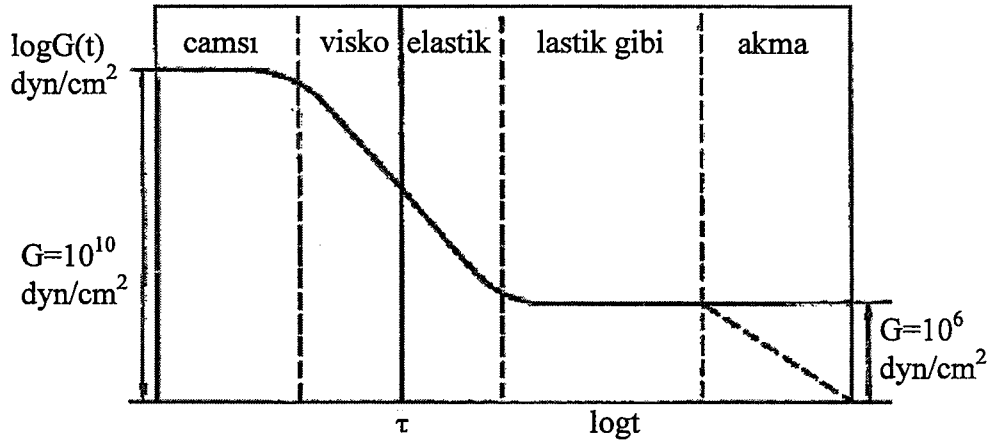
elde edilir.

$\tau$ , çok küçük olduğunda relaksasyon hızı çok büyük olacaktır. Aynı zamanda, segmentlerin termal hareket hızları yüksek olduğunda,  $\tau$  çok küçük olacaktır. Buradan, sıcaklığın yükselmesiyle  $\tau$ 'nun azalacağı sonucu çıkmaktadır.

Bir polimerin makromolekülleri çok esnek olduğunda, kinetik segmentlerin boyları daha kısa olur ve verilen bir sıcaklıkta daha kolay hareket eder. Sonuç olarak da relaksasyon süresi kısalır. Makromolekül içinde polarite ve dönme bariyerindeki artışla relaksasyon zamanı  $\tau$  artar. Sıcaklığı yada polariteyi değiştirerek relaksasyon zamanı değiştirilebilir.

Zorlama relaksasyonu, sünmenin tam karşıtıdır. Şekil 3.11'de görüldüğü üzere, sabit bir zorlanma altındaki bir örnek üzerindeki zorlama zamanla azalacaktır. Bu azalma, eksponansiyel şekildedir. Herhangi bir t anındaki zorlanmanın zorlamaya oranı,  $G(t)$  relaksasyon modülü olarak tanımlanır.  $G(t)=\sigma(t)/\epsilon$  şeklinde ifade edilir (Ward 1971).

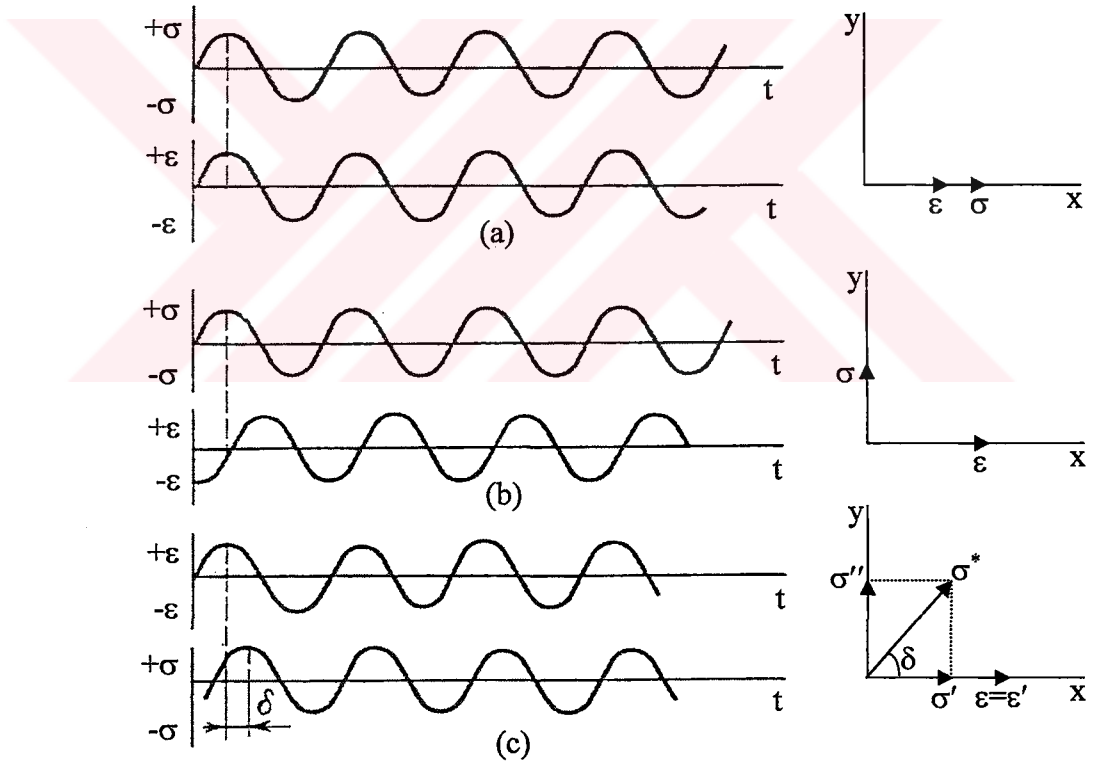
Şekil 3.12, bir polimer için sabit bir sıcaklıkta, zorlama relaksasyon modülünün, zamanın fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir.



**Şekil 3. 12.** Zamanın bir fonksiyonu olarak zorlama-relaksasyon modülü  $G(t)$ .  $\tau$ , karakteristlik zaman (relaksasyon zamanı) (Ward 1971).

Sıcaklık değişiminin zorlama relaksasyonu üzerine etkisi sünmedekine benzerdir. Zaman-sıcaklık eşdeğerliği, polimerlerde tüm lineer viskoelastik davranış üzerine uygulanabilir. Polimerlerin relaksasyon özelliklerinin çalışılmasında, zamanla periyodik olarak değişen zorlama veya zorlanmalar altında polimerin test edilmesi, elastik davranışın tipi hakkında önemli bilgiler verir (Şekil 3.13).

Zamanla periyodik olarak değişen zorlanma altında zorlamanın değişimleri elastik, viskoz ve viskoelastik cisimler için Şekil 3.13'de ayrı ayrı gösterilmiştir. İdeal bir elastik katı için zorlama ve zorlanmanın aynı fazda oldukları, ancak ideal viskoz bir polimer için, bir faz farkının söz konusu olduğu görülmektedir.



**Şekil 3. 13.** Yüksek-frekans deformasyonu için zorlama ve zorlanmanın sinüzoidleri ve faz kayması; a) elastik, b) viskoz, c) viskoelastik cisimler (Kuleznev and Shershnev 1990).

Elastik bir cisme,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad 3.8$$

şeklinde bir zorlanmayı öngörelim. Hooke yasasına ( $\sigma = G\varepsilon$ ) göre, bu zorlanmaya neden olan zorlama için;

$$\sigma = G\varepsilon_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \omega t \quad 3.9$$

yazılabilir. Zorlama, zorlanmaya benzer şekilde sinüzoidal olarak değişir ve bir faz farkı söz konusu değildir. Görüldüğü gibi her ikisi de  $\sin \omega t$  terimini içerir. Bu, elastik bir cismin bir dış zorlama veya zorlanmaya karşı anlık tepki verdiği anlamına gelir. Zorlamanın maksimum genliği  $\sigma_0$ , zorlanmanın maksimum genliği  $\varepsilon_0$  ile uyumludur. Elastik bir cismin sinüzoidal zorlanmasında, zorlama ve zorlanma arasındaki faz kayma açısı  $0^\circ$  dir. İdeal bir sıvı için zorlama değişimi,

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad 3.10$$

ile ifade edilebilir. Viskoz bir sıvı akışı için Newton yasasını kullanarak,

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad 3.11$$

elde edilir. Denklem 3.10 ve Denklem 3.11'den,

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \sin \omega t \quad 3.12$$

bulunur. Denklem 3.12'nin integrasyonundan da,

$$\varepsilon = -\frac{\sigma_0}{\eta\omega} \cos \omega t = \frac{\sigma_0}{\eta\omega} \sin \left( \omega t - \frac{\pi}{2} \right) \quad 3.13$$

elde edilir. Denklem 3.10 ve 3.13 karşılaştırıldığında, bir viskoz sıvıda sinüzoidal olarak değişen deformasyon, sinüzoidal olarak değişen bir zorlamanın ortaya çıkmasına neden olur, fakat zorlanma, zorlamanın  $\pi/2$  kadar gerisinde kalır (Şekil 3.13b). Zorlama ve zorlanmanın faz kayma açısı  $\pi/2$  dir. Elastik bir cismin deformasyonu için faz kayma açısı 0, viskoz bir sıvı için  $\pi/2$  ve viskoelastik bir cisim içinse  $0 < \delta < \pi/2$  dir. Zorlama ve zorlanma arasındaki faz kayması için,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad \text{ve} \quad \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad 3.14$$

yazılabilir.

Şekil 3.13c'nin vektör diyagramında görüldüğü üzere, zorlanma vektörü x-ekseni boyunca yönelirse, zorlama vektörü,  $\delta$  açısı kadar zorlanmanın gerisinde kalmaktadır. Bu, tıpkı bir RL elektrik devresindeki gerilimin, akımın gerisinde kalmasıyla eşdeğerdir.

Şekil 3.13'de verilen zorlama vektörünün x ve y eksenlerindeki izdüşümleri sırasıyla,  $\sigma'$  ve  $\sigma''$  olsun. Böylece, voltaj-akım diyagramlarına bir benzetme yaparsak, zorlama vektörünü kompleks bir sayı ile ifade edebiliriz;

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad 3.15$$

Burada,  $\sigma'$  reel kısım ve  $i\sigma''$  imajiner kısımdır. Şayet, zorlanma başlangıç olarak set edilirse, zorlanma vektörü  $\varepsilon$ , zorlanma vektörünün reel kısmı  $\varepsilon'$  ile çakışır. Yani,

$$\varepsilon = \varepsilon' \quad 3.16$$

olur. Sinüzoidal bir yükleme için, Denklem 3.15 ve Denklem 3.16'dan viskoelastik bir cismin modülü için,

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + i \frac{\sigma''}{\varepsilon} \quad 3.17$$

ifadesi elde edilir ve

$$G^* = G' + iG'' \quad 3.18$$

şeklinde de yazılabilir. Şekil 3.13c'deki faz diyagramına göre faz kayma açısı,

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad 3.19$$

ile verilebilir.

$z = x + iy$  ile verilen bir  $z$  kompleks sayısını  $z = ae^{bi}$  şeklinde de ifade etmek mümkündür. Buna göre zorlanmanın zamana göre değişimi  $\varepsilon(t)$ 'yi

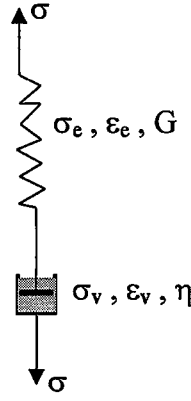
$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad 3.20$$

bağıntısıyla gösterebiliriz. Zorlanma oranı ise,

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = i\omega\varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad 3.21$$

olur.

Denklem 3.21, viskoelastik bir cisim için çok basit bir model olan Maxwell modeline uyarlanabilir (Şekil 3.14). Kompleks modül bileşenlerinin nitel bir tanımını vermek için bu model önemlidir.



**Şekil 3. 14.** Maxwell modeli (Kuleznev and Shershnev 1990).

Bu model, malzemenin relaksasyon davranışını ifade eden, bir yay ve bir sönümleme elemanından (amortisör) ibarettir. Yay, malzemenin elastik özelliğini, sönümleme elemanı ise viskoz özelliğini göstermektedir. Şekil 3.14 ile verilen sisteme bir zorlama uygulandığında, elemanlar seri bağlı olduğundan zorlamalar her iki elemanda da eşit olacaktır ( $\sigma = \sigma_e = \sigma_v$ ). Ancak sistemdeki toplam zorlanma,  $\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_v$  olur. Hooke yasasına göre, yay elemanı için zorlama-zorlanma ilişkisi,

$$\epsilon_e = \frac{1}{G} \sigma \quad 3.22$$

ve zorlamanın artış hızı ise,

$$\frac{d\epsilon_e}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} \quad 3.23$$

bağıntılarıyla verilir. Yine Hooke yasasına göre sönüm elemanı için zorlama-zorlanma ilişkisi ise,

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon_v}{dt} \quad 3.24$$

ile verilir. Bu modele göre zorlanmanın toplam hızı, elastik ve viskoz bileşenlerin hızlarının toplamına eşittir. Yani,

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad 3.25$$

şeklindedir. Denklem 3.21 ve Denklem 3.25'den;

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{G}{\eta} \sigma(t) = iG\omega\varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad 3.26$$

elde edilir. Burada G, yayın modülü ve  $\eta$  ise sıvının viskozitesidir.

Lineer viskoelastisiteyi ifade eden Maxwell modeline göre, verilen bir kuvvetin etkisinde zorlama ile zorlanma direkt olarak orantılıdır. Bu, zamanla değişen zorlama ve zorlanma için de geçerlidir. Yani,

$$\sigma(t) = G^*(i\omega)\varepsilon(t) \quad 3.27$$

yazılabilir. Denklem 3.26 ve Denklem 3.27'den,  $(i\eta\omega + G)G^*(i\omega) = iG\eta\omega$  ifadesi elde edilir ve daha sonra frekansın bir fonksiyonu olarak kompleks modülün değeri,

$$G^*(i\omega) = \frac{iG\eta\omega}{G + i\eta\omega} \frac{G - i\eta\omega}{G - i\eta\omega} = \frac{\eta^2\omega^2G + iG^2\eta\omega}{G^2 + \eta^2\omega^2} = \frac{\eta^2\omega^2G}{G^2 + \eta^2\omega^2} + i \frac{\eta\omega G^2}{G^2 + \eta^2\omega^2} \quad 3.28$$

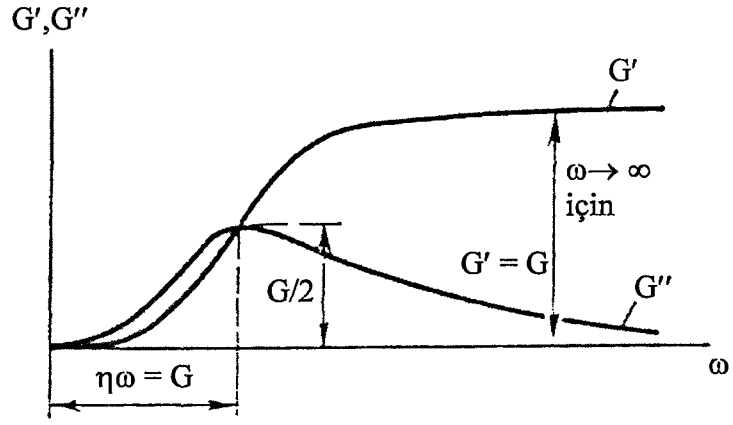
bulunur. Denklem 3.28 ile 3.18 karşılaştırılır ise,

$$G' = \frac{\eta^2\omega^2G}{G^2 + \eta^2\omega^2} \quad \text{ve} \quad G'' = \frac{\eta\omega G^2}{G^2 + \eta^2\omega^2} \quad 3.29$$

---

ifadeleri elde edilir.





**Şekil 3. 15.** Kompleks modül bileşenleri  $G'$  ve  $G''$ 'nin frekansa bağlı değişimleri (Kuleznev and Shershnev 1990).

$G''$ 'nin  $\omega$ 'ya göre türevini alarak maksimum noktayı ( $\omega = G/\eta$ ) bulabiliriz. Bu değeri, Denklem 3.29'da yerine yazarsak,  $G''$  için  $G/2$  pik yüksekliğini buluruz.

Her bir zorlanma çevrimi içinde 0 ile bir  $t$  zamanı arasında Denklem 3.30 ile verilen kayıp enerjiyi hesaplayabiliriz;

$$W = \int_0^t \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt = \frac{\pi G^2 \eta \omega \varepsilon_0^2}{G^2 + \eta^2 \omega^2} \quad 3.30$$

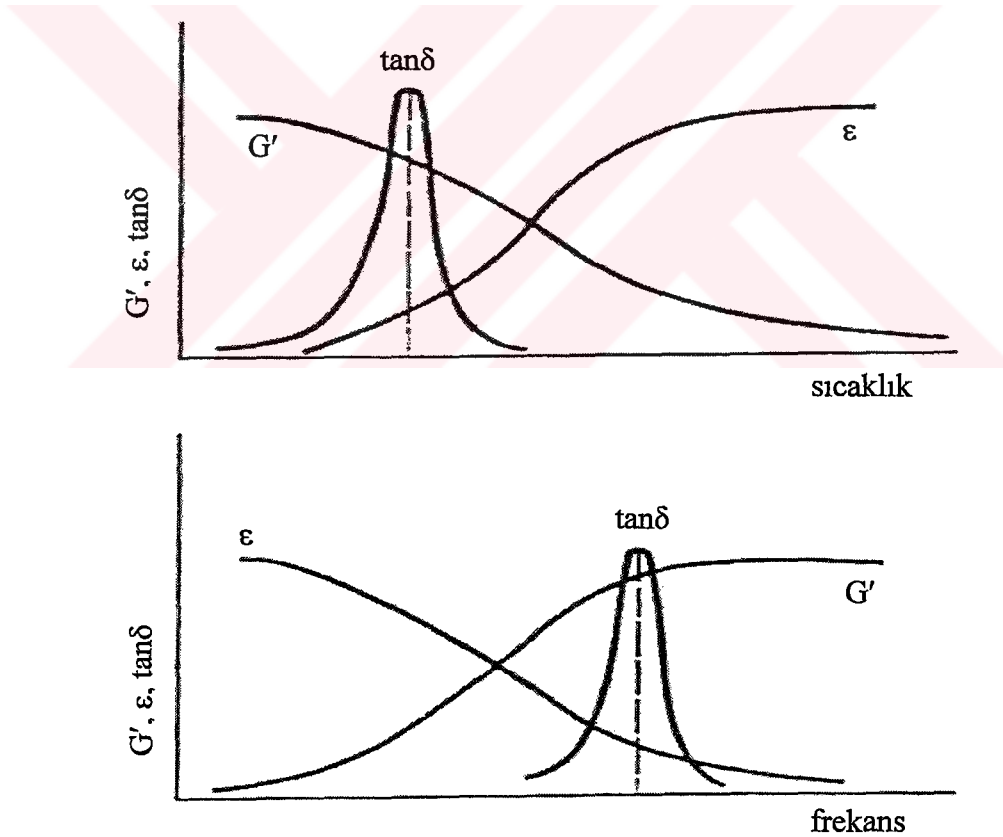
Basitleştirmek için,  $\varepsilon_0 = 1$  alırsak Denklem 3.30 ifadesi

$$W = \pi G'' \quad 3.31$$

şeklını alır.

$G''$ , kayıp enerjinin,  $G'$  ise polimerin esnekliğinin bir ölçüsüdür.  $G'$ , bir polimere zorlanma uygulandığında (yüklemeye kaldırıldığında geri dönebilen) ne kadar enerji depoladığını gösterir. Kompleks modül bileşenlerinden  $G'$ , depolama modülü ve  $G''$  ise kayıp modülü olarak adlandırılır.

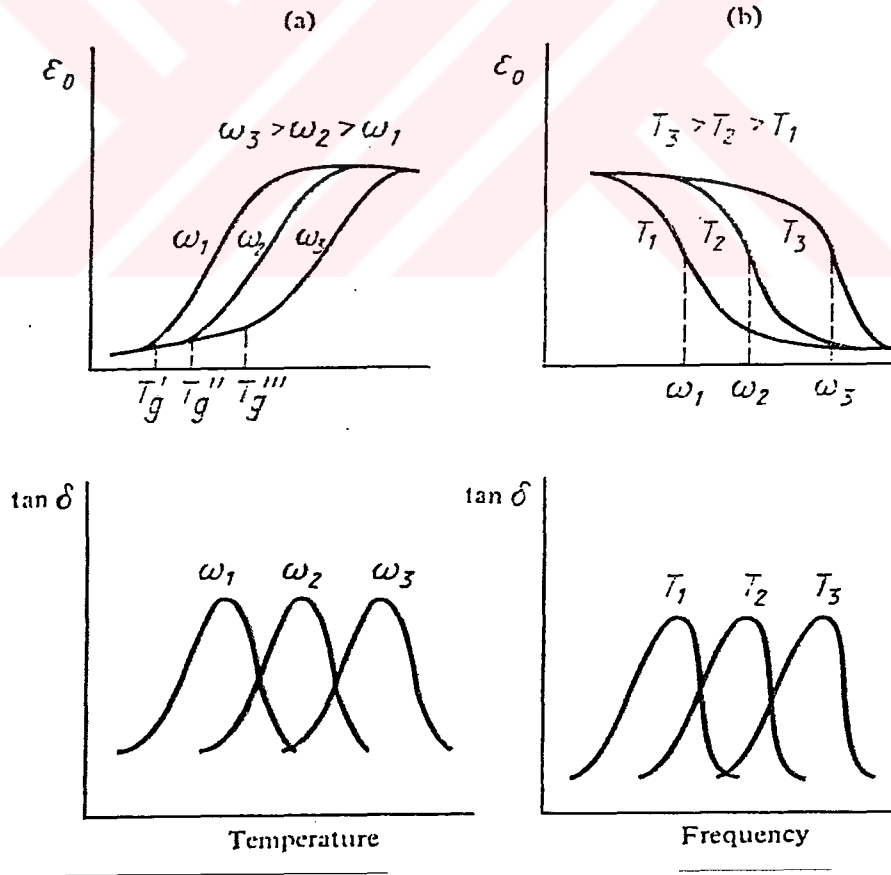
Maksimum enerji kaybının  $\omega = G/\eta$  frekans değerinde,  $G''$ 'nin maksimum değerine karşılık geldiğini görebiliriz. Frekansın zamana bağlı ifadesi,  $\omega = 1/t$  ve  $\eta/G = \tau$  dir. Buna göre, maksimal histerisiz kayıp  $t = \tau$  olduğunda gerçekleşir. Relaksasyon zamanı  $\tau$ , farklı sıcaklıklar için değişebilir. Şekil 3.16'da  $G'$ ,  $\tan\delta$ , ve  $\epsilon_0$  zorlanma genliğinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı görülmektedir.



**Şekil 3. 16.**  $G'$  elastisite modülünün,  $\epsilon$  zorlanma genliğinin ve  $\tan\delta$ 'nın sıcaklık ve zorlanma frekansına bağlı değişimleri (Kuleznev and Shershnev 1990).

Pratikte histerisiz kaybı,  $G''$  yerine Denklem 3.19 ile verilen  $\tan\delta$  ile karakterize edilir. Şekil 3.16'dan yararlanarak, bir elastomerin dış kuvvetin frekansına bağlı olarak nasıl camı bir polimer gibi davrandığını görebiliriz.  $T_g$  ile benzerlik kurarak bu frekans,  $\omega$ 'nin artmasıyla yada  $\epsilon'$ 'da bir düşmenin başlamasıyla keskin bir büyümenin başlamasına karşılık gelen bir noktada belirlenir.  $\tan\delta$ -T değişiminde gözlenen pik  $T_g$  ile çakışır. Polimerlerde, çoğu kez  $\tan\delta$  eğrisindeki pikin konumundan  $T_g$  belirlenir.

Şekil 3.16'daki değişimler, daha ayrıntılı olarak tartışılabilir. Bir polimer için zorlanma genliğinin değişik frekanslarda sıcaklığa göre değişimi veya değişik sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri çizilebilir. Polimerlerin sıcaklık ve frekansa bağlı özelliklerini anlatan bu tür çizimler Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3. 17. Frekans ve sıcaklığa karşı zorlanma ve  $\tan\delta$  değişimi (Kuleznev and Shershnev 1990).

Zorlanma genliğinin değişik frekanslarda sıcaklığa bağlılığını görmeye çalışalım. Şekil 3.17a'dan da görüldüğü gibi, sıcaklığın  $T_g$ 'ye ulaşmasıyla polimer örneği yumuşamaya başlar ve zorlanma genliği büyür. Sıcaklığın daha da artırılmasıyla lastik gibi davrandığı bir duruma geçiş yapar ve bu durumda, zorlanma genliği pratikte değişmez.

Polimerlerin yumuşama kavramı onların tipik bir özelliğidir. Bir  $\omega_1$  frekansında kuvvet etki etmesi durumunda, polimerin  $T_g'$  sıcaklığında yumuşadığı görülmektedir. Etkiyen kuvvetin frekansı arttırıldığında,  $T_g$  sıcaklığında polimerin bu frekans artışına tepki verecek zamanı yoktur. Değişen ağ yapısı tekrar kendine gelemez ve zorlanma önemsiz derecede küçüktür.

Polimerin daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması, makromolekül segmentlerine daha büyük mobilite kazandıracaktır. Daha yüksek sıcaklıklarda, değişen ağ yapısı yüksek frekanslardaki dış kuvvetin etkisinde kendini yeniden düzenleyebilecektir ve anlamlı bir düzeyde zorlanma ortaya çıkacaktır. Etkiyen kuvvetin frekansındaki bir artış, sıcaklığın yükselmesine yol açar ve polimer içinde daha büyük zorlanmalara neden olur. Sonuç olarak, frekans yükseldikçe ilgili camsı geçiş sıcaklığı da yükselecektir ( $T_g''' > T_g'' > T_g'$ ).

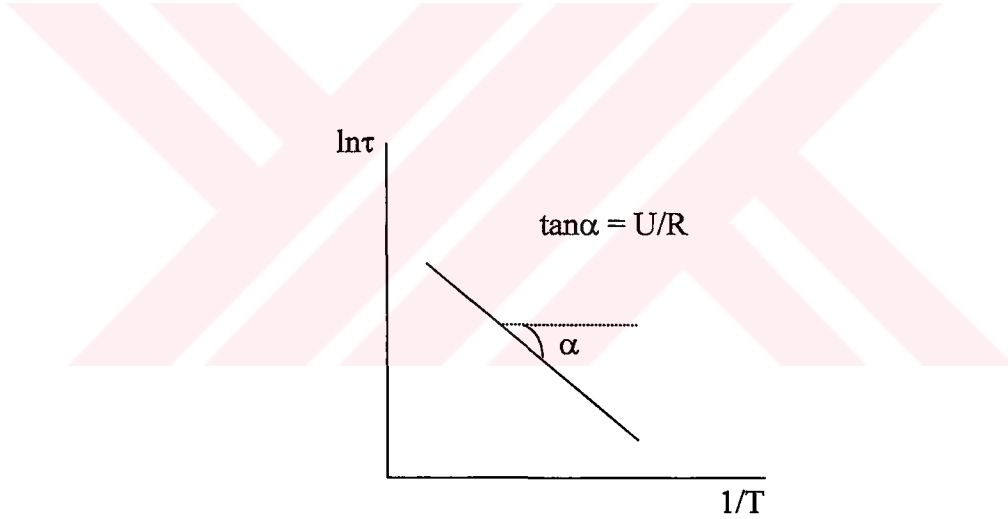
Relaksasyon zamanının sıcaklığa bağlılığını görebilmek için Şekil 3.17b'yi kullanabiliriz.  $\epsilon-\omega$  değişimindeki büküm noktası (iç bükeylikten dış bükeyliğe geçiş noktası) veya  $\tan\delta-\omega$  değişim eğrisindeki maksimum nokta,  $t = \tau$  koşuluna karşılık gelir. Bükümün oluşumundaki frekansı (veya pikin ortaya çıktığı frekansı) ölçerek relaksasyon zamanı bulunabilir ( $\tau = t = 1/\omega$ ). Relaksasyon zamanı, sıcaklığın yükselmesiyle küçülür. Bu, sıcaklığın artmasıyla segmentlerin mobilitelerinin arttığını gösterir.

Relaksasyon zamanının sıcaklık bağılılığı Arrhenius-Eyring-Frenkel denklemleriyle ifade edilir:

$$\tau = Ae^{-U/RT} \quad 3.32$$

Burada A frekans faktörü, U relaksasyon sürecinin aktivasyon enerjisi ve R ise evrensel gaz sabitidir.

Şekil 3.17b’de gösterilen tipte elde edilen pek çok eğri kullanılarak,  $\epsilon_0-\omega$  değişim eğrilerinde büküm noktalarına karşılık gelen  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$  frekansları veya  $\tan\delta-\omega$  değişim eğrilerinde maksimum noktalara karşılık gelen frekanslar bulunabilir. Bu frekanslar ise  $T_1, T_2, T_3$  sıcaklıklarına karşılık gelir.  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  değerlerinin bilinmesiyle  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  relaksasyon zamanları bulunabilir (Şekil 3.18).



**Şekil 3. 18.** Bir relaksasyon sürecinin aktivasyon enerjisinin belirlenmesi (Kuleznev and Shershnev 1990).

$\ln\tau-1/T$  grafiğinin çizilmesiyle bir doğru elde edilir.

$$\ln \tau = \ln A - \frac{U}{R} \frac{1}{T} \quad 3.33$$

Bu doğrunun eğiminden ( $\tan\alpha = U/R$ ) relaksasyon süreçlerinin aktivasyon enerjileri hesaplanabilir (Kuleznev and Shershnev 1990).

Şekil 3.17'ye tekrar dönersek,  $\omega$ 'nın farklı değerlerinde zorlanma-sıcaklık eğrilerinin veya  $T$ 'nin farklı değerlerinde zorlanma-frekans eğrilerinin özdeş biçimlerini görebiliriz. Polimerlerin mekaniksel davranışında, frekans ve sıcaklığın benzer etkilerini gösteren  $\epsilon-T$  ve  $\epsilon-\omega$  eğrileri mutlak simetriktirler, bu ise oldukça doğaldır.

Polimerlerin mekaniksel özelliklerinde önemli bir faktör olan  $D = \tau/t$  ( $t$ , dış kuvvetin uygulanma süresi) değeri, ya zamandaki bir değişim (frekansdaki bir değişim) yada relaksasyon zamanındaki değişim (sıcaklıktaki değişim) ile değişebilir. Etkiyen kuvvetin sıcaklık ve frekans etkisiyle benzerliği, bir polimerin mekaniksel özelliklerinin araştırılmasında kullanılabilir. Denklem 3.32'den, sıcaklığın relaksasyon zamanını önemli oranda etkilediği görülebilir. Bu nedenle,  $D$  sayısı tamamen sıcaklığa bağlıdır.

Mekaniksel özellikler üzerine sıcaklık ve zamanın etkisinin benzerliğiyle, eğrilerdeki kaymalar açıklanabilir. Zaman-sıcaklık benzerliği ilkesi, nicel olarak Williams-Landel-Ferry (WLF) tarafından 3.34 denklemleriyle verilmiştir;

$$\log a_T = \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad 3.34$$

Burada,  $T$  test sıcaklığı,  $T_g$  test edilen polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve  $a_T$  ise, logaritmik zaman eşeli boyunca termomekaniksel eğrinin yatay olarak kaymasının büyüklüğüdür ve genelde kayma faktörü olarak bilinir. (Kuleznev and Shershnev 1990).

## **BÖLÜM 4. POLİMERLERİN GENEL ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ ve DİELEKTRİK RELAKSASYON**

### **4.1. Polimerlerin Elektriksel Özellikleri**

Polimerlerin elektriksel özelliklerini belirleyen temel fiziksel büyüklükler, elektrik iletkenlik, elektrik delinme direnci, dielektrik sabiti (veya permitivite) ve dielektrik kayıptır. Kullanım amacına göre polimerlerin dielektrik olarak seçiminde, bu fiziksel özelliklerin, elektrik alan frekansı ve ortam sıcaklığına bağlı olarak değişimleri önemlidir. Dolayısıyla, bu özellikler her bir polimer için ayrıntılı olarak incelenmelidir.

#### **4.1.1. Elektriksel iletkenlik**

Genelde polimerlerin elektriksel iletkenlikleri zayıftır. Polimerlerin elektriksel iletkenliği, yapı içindeki makromoleküllerle kimyasal bağı olmayan serbest iyonların varlığına bağlıdır. Elektrik yükünün taşınmasında molekül zincirlerinin katılımı uygun değildir. Bu nedenle, polimerlerin iletkenliği, iyon kaynağı olarak görev yapabilen düşük moleküler kirliliklerin varlığına bağlıdır. Polimerlerin yapısında zincirlerin sert veya bükülmez olması, zincirlerin birbirlerini etkilemesi, yüksek kristalinite ve yönelme olayları, yük taşıyıcılarının serbest hareketlerini engellemekte ve polimerlerin düşük elektrik iletkenliğine neden olmaktadır.

Polimerlerin elektriksel iletkenliği genellikle  $10^{-18}$  ile  $10^{-7} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  arasında değişir. Sıcaklığın artmasıyla polimerlerin elektriksel iletkenliği üstel bir şekilde artar. Camı halde polimerlerin elektriksel iletkenliği,  $10^{-17}$  ile  $10^{-11} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  arasında değişir (Akkurt 1991, Tager 1978).

Bir polimerin elektriksel iletkenliği,

$$\kappa = Ae^{-\Delta U/RT} \quad 4.1$$

ile verilir. Burada A sıcaklığa zayıf şekilde bağlı ( $A \propto 1/T$ ) bir katsayısını, R, evrensel gaz sabitini,  $\Delta U$  ise aktivasyon enerjisini (iyonların ilk durumlarıyla hareket hali arasındaki enerji farkını) göstermektedir.

Camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, zincir birimlerinin hareketlilik yeteneğinin önemli düzeyde artması sonucu, iyonik hareketlilik ve buna bağlı olarak da iletkenlik artar (Tager 1978).

#### **4.1.2. Dielektrik delinme dayanıklılığı**

Dielektrik delinme dayanıklılığı, bir dielektrik malzemenin (yalıtkanın) dielektrik özelliğini kaybettiği voltaj değerini ifade eder. Polar olmayan kirlilikler içeren polimerlerin yüksek dielektrik dayanıklılığa sahip oldukları deneysel olarak tespit edilmiştir. Bunların oda sıcaklığındaki delinme dayanıklılığı  $10^5$  ve  $10^6$  V/cm arasındadır. Daha yüksek değerler, polar gruplar içeren polimerlere aittir (Tager 1978).

#### **4.1.3. Dielektrik sabit ve dielektrik kayıp**

Bir maddenin boşluğa göre dielektrik sabiti, belirli bir dış alan altında bu madde ile dolu bir kondansatörün kapasitesinin, boşluk içindeki kapasitesine oranı olarak tanımlanır. Dielektrik kayıp ise, elektrik alan enerjisinin bir kısmının dielektrik içinde yeniden kazanılamayacak şekilde ısı olarak kaybolmasıdır.

Gerçel permitivite, elektrik alan içine yerleştirilen bir dielektriğin birim hacminde bir elektrik momentin oluşumu (yani polarizasyonun oluşumu) ile ilgilidir. Bir molekül, pozitif ve negatif yüklerinin gravite merkezleri birbiriyle orantılı olarak yer



değiştirirse, sabit bir dipol momente sahip olur. Böyle bir dipol, bir elektrik alan yokluğunda bile mevcut olabilir. Sabit dipoller, kalıcı dipol momentlerin değerleriyle karakterize edilir ve yükler arası uzaklık ile yüklerin büyüklüğünün çarpımına eşittir.

$$\vec{p} = q\vec{l} \quad 4.2$$

Uyarılmış dipoller ise, dielektriğin bir elektrik alan içine yerleştirilmesiyle ortaya çıkarlar. Bu dipollerin her birinin momenti ( $\vec{m}$ ), uygulanan alan şiddetiyle orantılıdır.

$$\vec{m} = \alpha\vec{E} \quad 4.3$$

Burada  $\alpha$ , polarize edilebilirlik şeklinde adlandırılan bir orantı katsayısıdır. Birim hacimdeki molekül sayısı  $n$  olmak üzere, bu birim hacimdeki elektrik momenti (veya toplam polarizasyon  $\vec{P}$ ),

$$\vec{P} = n\vec{m} = n\alpha\vec{E} \quad 4.4$$

ile verilebilir.

Yüklerin yer değiştirmesinden kaynaklanan elektrik momenti, deformasyon momenti olarak adlandırılır. Bu, elektron kabuklarının deformasyonunun bir sonucudur. Bir dielektriğin toplam elektrik momenti  $\vec{P}$ , yönelme ve deformasyon momentlerinin toplamıdır.

$$\vec{P} = \vec{P}_{or} + \vec{P}_{def} \quad 4.5$$

Elektron kabuklarının elastik deformasyonuna neden olan moment, hemen hemen anlık olarak ortaya çıkar (madde içinde  $10^{-13} - 10^{-14}$  s). Bu tür bir elektrik momentin oluşması ile ilgili dielektrik sabiti, Maxwell bağıntısı olarak bilinen ( $\epsilon' = n^2$ ) bir eşitlik ile tanımlanır. Burada  $n$ , kırılma indisidir. Polar olmayan dielektriklerde, polarizasyonun baskın kısmı bu tip bir polarizasyondur. Polar dielektriklerde, toplam

elektrik momentinde baskın olan yönelme kısmı çok daha yavaş oluşur ve bunun oluşumu, moleküler hareketin şiddetini doğrudan etkileyen sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklığın artmasıyla moleküler hareketlilik yeteneği artar ve bu nedenle, polar moleküllerin dış alan doğrultusunda yönelmeleri daha hızlı olur. Öte yandan, dipollerin termal hareketi artar ve bu artış, sıcaklığın yükselmesiyle azalan bir yönelme momentine neden olarak dipollerin yönelimini engeller. Eğer dış alan değişken olursa, yönelme momenti dış alan frekansının ve moleküllerin istatistiksel olarak denge durumuna geri dönme zamanıyla ilişkili olan relaksasyon zamanının bir fonksiyonu olacaktır (Tager 1978).

Relaksasyon (gevşeme) zamanı, sıcaklıkla eksponansiyel olarak değişir. Eğer, örnek sıcaklığı yeteri kadar yüksek değilse (büyük  $\tau$ ) veya uygulanan alan periyodu çok kısa (yüksek  $\omega$ ) ise, o zaman  $\omega\tau \gg 1$  olacaktır. Bu durumda yönelme momentinin artışı için yeterli süre olmayacak ve dielektrik, polar olmayan bir davranış gösterecektir. Böyle bir dielektrikte ise deformasyon momenti etkili olacaktır. Yüksek sıcaklıklarda ve düşük frekanslarda ( $\omega\tau \ll 1$  olduğunda) yönelme momenti tamamıyla oluşur ve maksimum statik değerine ulaşır.

$\omega\tau \approx 1$  olduğu sıcaklık-frekans bölgesinde, herhangi bir anda uygulanan voltaj ve yönelme momenti (veya elektrik yer değiştirme vektörü) arasında bir faz kayması vardır. Bunun sonucu olarak, yönelme momenti uygulanan dış alanın gerisinde kalır. Faz kayması, alışlagelmiş olarak  $\delta$  açısıyla karakterize edilir. Dielektriğin birim hacim başına düşen enerjisinin ısı olarak açığa çıkması, yani dielektrik kayıp, alan frekansı ve  $\tan\delta$  ile orantılıdır.  $\delta$  açısı, genellikle kayıp açısı olarak adlandırılır. Dielektrik kayıp,  $\tan\delta$ 'nın yanı sıra  $\epsilon'' = \epsilon' \tan\delta$  şeklinde kayıp faktörü ile de tanımlanabilir.

Matematiksel işlemde kolaylık sağlamak için genel kompleks permitivite ( $\epsilon$ ) kavramı,  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$ 'nin kompleks bir fonksiyonu olarak verilir.

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad 4.6$$

Burada  $i = \sqrt{-1}$  dir.

Eğer, bir elektrik alan içinde oluşan yönelme momenti eksponansiyel yasa ile ifade edilirse, kompleks permitivitenin reel ( $\epsilon'$ ) ve imajiner ( $\epsilon''$ ) kısımları için sırasıyla,

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad 4.7$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad 4.8$$

elde edilir. Burada  $\epsilon_0$ ,  $\omega=0$  durumundaki permitivite (yani sabit alandaki statik permitivite) ve  $\epsilon_{\infty}$  ise polar bir gazda yüksek frekansa sahip bir alan içindeki permitivitedir (Tager 1978).

Kompleks permitivite  $\epsilon$ , polarizasyon P, alan frekansı  $\omega$  ve mol başına relaksasyon zamanı  $\tau$  arasındaki ilişki,

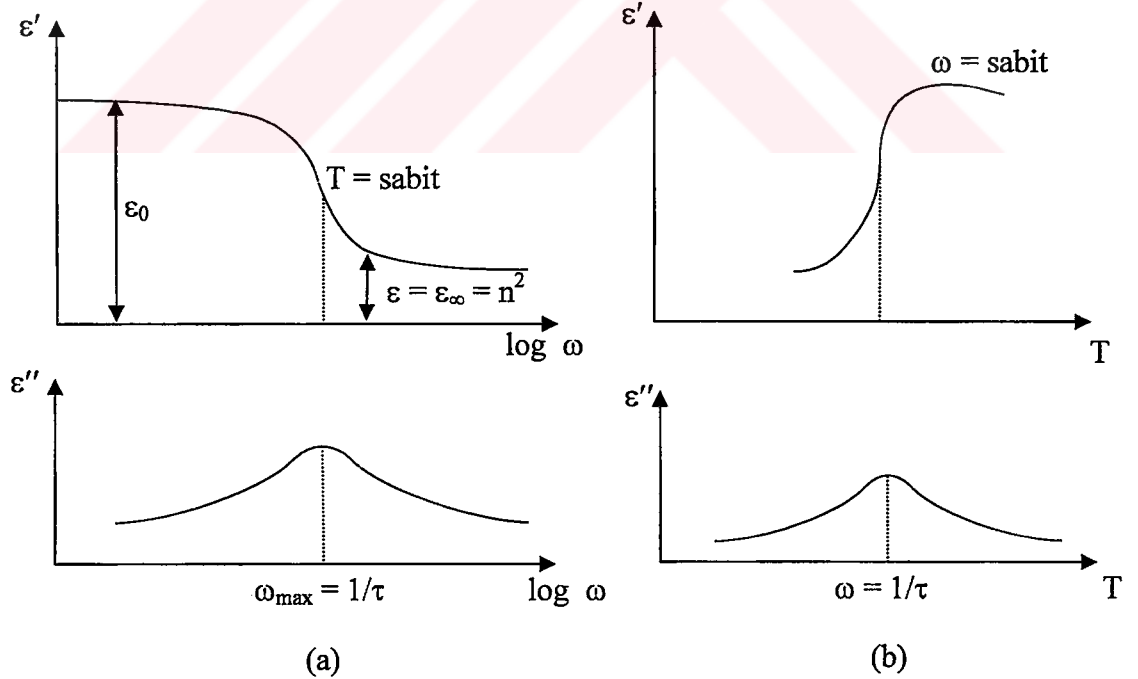
$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left[ \alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT(1 + i\omega\tau)} \right] \quad 4.9$$

ile verilmektedir. Burada M moleküler kütleyi, d yoğunluğu,  $N_A$  Avagadro sayısını,  $\alpha$  polarize olabilirliği ve  $\mu_0$  ise kalıcı dipol momenti ifade etmektedir (Tager 1978).

Denklem 4.9'dan görüldüğü gibi, sadece yönelme polarizasyonu (ikinci terim) alan frekansına bağlıdır.  $\omega\tau \gg 1$  için, ikinci terim ihmal edilebilecek kadar küçük olur (payda çok büyük olduğundan). Bu durumda toplam polarizasyon,  $P = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha$  deformasyon polarizasyonuna eşit olur ve  $\epsilon = \epsilon_\infty = n^2$  dir, burada n kırılma indisidir.  $\omega\tau \ll 1$  olduğunda toplam polarizasyon,

$$P = \frac{4}{3} \pi N_A \left( \alpha + \frac{\mu_0^2}{kT} \right) \quad 4.10$$

ile verilir. Bu durumda permitivite, maksimum statik değerine ( $\epsilon_0$ ) ulaşır.  $\omega\tau = 1$  için  $\epsilon'(\log\omega)$  eğrisinde bir bükülme noktası ve  $\epsilon''(\log\omega)$  veya  $\tan\delta(\log\omega)$  eğrisinde de bir maksimum görülmektedir (Şekil. 4.1.a).  $\epsilon'(T)$  ve  $\epsilon''(T)$  veya  $\tan\delta(T)$  değişimleri de benzer karakteristiğe sahiptir (Şekil. 4.1b).



**Şekil 4. 1.** (a)  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  nün elektrik alana bağlı değişim diyagramları ve (b) sıcaklığa bağlı değişim diyagramları ( Tager 1978).

Polar olmayan dielektriğin birim hacim başına dielektrik kaybı veya ısı olarak kaybolan enerji ifadesi,

$$W = \frac{\aleph E^2}{8\pi} \quad 4.11$$

ile verilir. Burada  $\aleph$ , dielektriğin sabit bir elektrik alan içindeki artık (kalıntı) akım tarafından belirlenen elektriksel iletkenliğini, E ise alan şiddetini göstermektedir.

Denklem 4.11'den görüleceği gibi, polar olmayan bir dielektrik içindeki enerji kaybı alan frekansından bağımsızdır ve  $\aleph$ , çok düşük bir değere sahiptir. W'nin değeri ise yüksek değildir.

Bir polar dielektriğin birim hacim başına ısı şeklinde kaybolan elektromanyetik alan enerjisi,  $\epsilon' \tan \delta$  kayıp faktörü, alan şiddetinin karesi ve uygulanan alan frekansı ( $\omega$ ) ile orantılıdır;

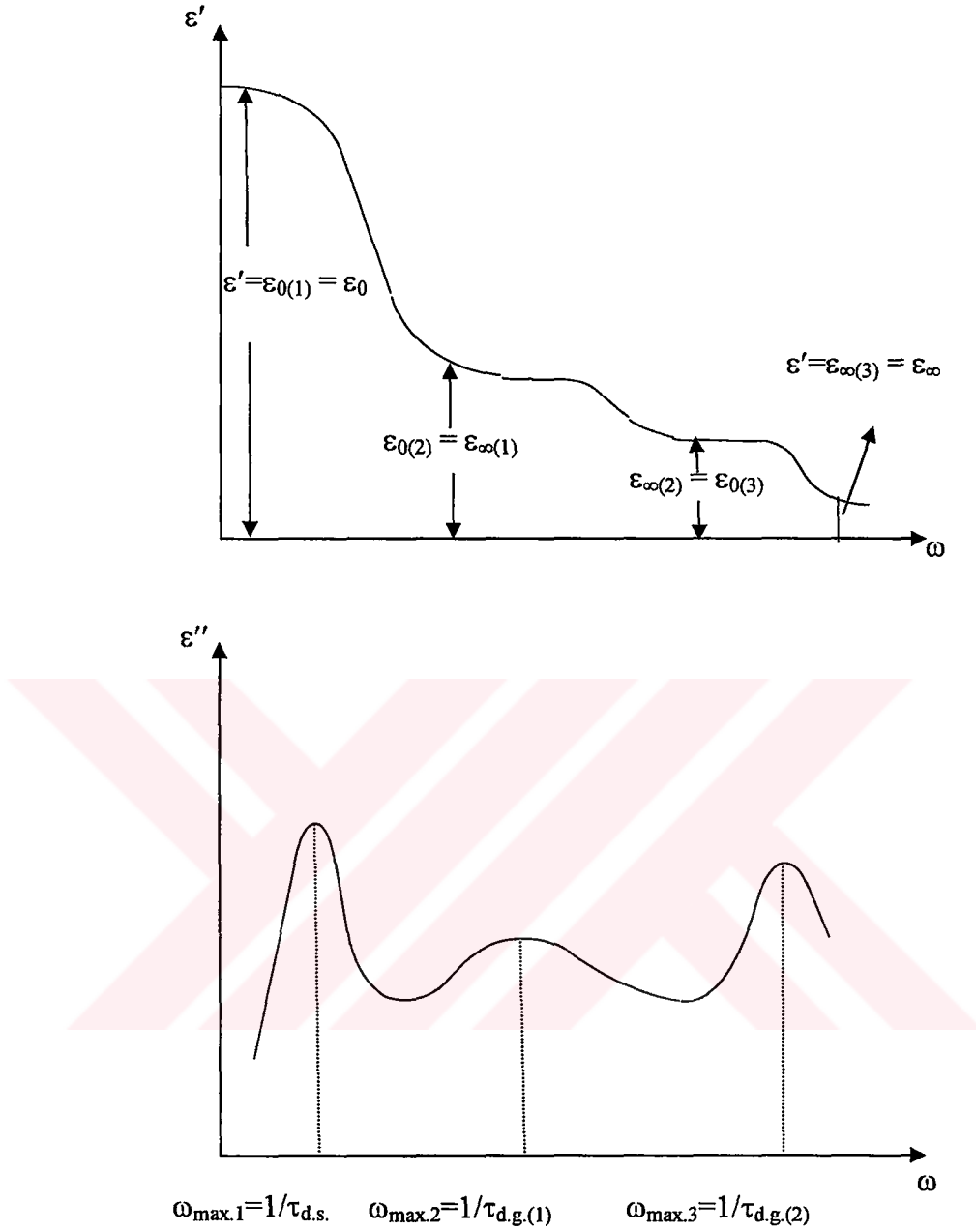
$$W = \frac{\omega E^2}{8\pi} \epsilon' \tan \delta \quad 4.12$$

Bir polar olmayan dielektrik içinde, düşük frekans bölgesindeki enerji kaybı nispeten küçüktür, fakat frekansın artmasıyla kaybolan enerji miktarı hızla artar.  $\tan \delta$ 'nın değeri ve bunun sıcaklık ve frekans ile değişimi bilinmelidir. Özellikle yüksek frekansta kullanılan dielektriklerin seçiminde bu özellikler önemlidir.

Polimerlerin karakteristik bir özelliği, çok sayıda monomerik birimlerden oluşan zincir segmentlerinin bağımsız hareket edebilmesidir. Segmentlerin yanı sıra, daha küçük ve daha hareketli kinetik birimlerde polimerlerin içinde hareket ederler. Böyle kinetik bağımsız birimler, yan zincirler veya polar katkılar gibi özel atomik gruplar olabilir. Böyle grupların yönelme momentlerinin relaksasyon süresi, ana zincir segmentlerinin relaksasyon zamanından daha küçüktür. Bundan dolayı, hemen hemen hareketsiz olan ana zincir segmentlerinde, kendi hareketliliklerini düşük sıcaklıklarda da devam ettirebilirler.

Eğer polar gruplar içeren bir polimer, bir elektrik alan içerisine konulursa segmentlerin ve daha küçük kinetik birimlerin yönelimi, alan frekansına bağlı olarak belirli relaksasyon zamanında, permitivite ile dielektrik kayıp değerlerinde bir artışla kendini gösterir.  $\omega\tau=1$  durumuna karşılık gelen frekans ve sıcaklık aralığında,  $\epsilon''(\omega)$  eğrileri bir maksimumdan geçer ve  $\epsilon'(\omega)$  eğrisinde de bir bükülme noktası görülür (Şekil 4.2).

Tüm polimerler için iki tip dielektrik kaybı belirlenmiştir. Birincisi, lastik gibi davranış gösterdiği camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, büyük molekül zincirlerin polar birimlerinin dönerek yönelmesiyle ilgilidir. Dipol-grup olarak adlandırılan ikinci dielektrik kayıp tipi, polar grupların kendilerinin yönelmesinden kaynaklanır. Bu çeşit kayıplar genellikle, polimerin hem  $T_g$  sıcaklığının altındaki camsı halde hem de  $T_g$ 'nin üzerinde (yani kauçuksu durumda) gerçekleşebilir.

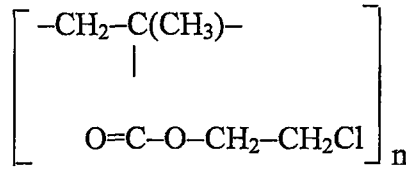


**Şekil 4. 2.** İki dipol-grup (d.p.) kayıp bölgesi ve bir dipol-segmental (d.s.) kayıp bölgeye sahip polimerler için  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  nün elektrik alan frekansına bağlılığı (Tager 1978).

Genelde dipol-segmental kayıplar  $\alpha$  ile gösterilir. Dipol-grup kayıpları ise kayıp mekanizmasına bağlı olarak  $\beta, \gamma, \delta$  gibi semboller ile gösterilir ve bunların her biri dielektrik relaksasyon olarak adlandırılır. Bu olay Bölüm 4.2'de daha detaylı olarak ele alınacaktır.

Eğer polimer yan zinciri içinde, elektrik alandaki yönelme yeteneği diğerinden bağımsız ve farklı relaksasyon zamanlarına sahip olan polar gruplar varsa,  $\tan\delta$ -sıcaklık veya  $\tan\delta$ -frekans eğrilerinde iki dipol-grup kayıp maksimumu gözlenecektir.

Örneğin, C=O ve C-Cl polar bağlarını içeren poli ( $\beta$ -kloroetilmetakırlat) yan zincirleri, bir metilen grubu ile ayrılır.



Bir dipol-grup kayıp maksimumu, C-Cl dipol mobilitesinden ve diğeri, C=O polar grup varlığından kaynaklanır. Her iki çeşit kayıpta, uygulanan frekansa bağlıdır. Frekans artışına bağlı olarak  $\tan\delta$  maksimumunun konumu daha yüksek sıcaklıklara doğru kayar.

Şekil 4.2, bir dipol-segmental ve iki dipol-grup kaybı gösteren bir polimerin  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  değerlerinin alan frekansına bağlılığını göstermektedir. Denklem 4.7 ve Denklem 4.8, polimerlerin dipol kayıp bölgelerinin her ikisinde,  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$ 'nin frekansa bağlılığını yaklaşık olarak ifade etmektedir. Genellikle  $\epsilon'$ - $\omega$  eğrisi, Denklem 4.7'ye göre beklenenden daha küçük bir inişe (meyil) sahip olup,  $\epsilon''$ 'nin değerleri daha düşük ve  $\epsilon''_{\max}$  bölgesi, Denklem 4.8'in öngördüğünden daha geniş bir frekans aralığına uzanır. Denklem 4.7 ve Denklem 4.8 arasındaki farklılık ve polimerlerin gerçek davranışları, az veya daha fazla relaksasyon zamanının bir setini önermekle açıklanabilir. Böylece,  $\omega\tau=1$  koşulundaki  $\tau$ , en olası relaksasyon zamanı olarak algılanmalıdır. Tablo 4.1'de birkaç polar ve polar olmayan polimerin dipol-segmental ve dipol-grup kayıplarının  $\tan\delta_{\max}$  değerleri listelenmiştir (Tager 1978).



**Tablo 4. 1.** Bazı Polar ve polar olmayan polimerlerin ( $10^3$  cps de) dipol-segmental ve dipol-grup kayıplarının  $\tan \delta_{\max}$  değerleri ( Tager 1978).

Polimer	Dipol-Segmental Kayıp	Dipol-Grup Kayıp
Polistiren	$3 \times 10^{-1}$	–
Polietilen	$3 \times 10^{-1}$	–
Polivinil karbazol	$1 \times 10^{-3}$	–
Polivinilasetat	$3 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-3}$
Polimetil metakrilat	$3 \times 10^{-2}$	$7 \times 10^{-2}$
Polietil metakrilat	$8 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-2}$
Poliizopropil metakrilat	$8 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$
Polimetil akrilat	$10 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$
Poli- <i>p</i> -klorostiren	$5 \times 10^{-1}$	–
Poli- $\beta$ -kloroetil akrilat	$9 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-2}$
Poli- $\beta$ -kloroetil metakrilat	$7 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$ ; $1 \times 10^{-2}$

## 4.2. Polimerlerde Dielektrik Relaksasyon ve Dielektrik Özelliklerin Zaman ve Frekans Bağlılığı

Genel olarak, toplam kompleks permitivite, Denklem 4.6'ya benzer şekilde

$$\epsilon_t(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) + i\frac{\sigma}{\omega}\epsilon_0 \quad 4.13$$

ile verilir (Runt and Fitzgerald 1997).

Burada  $\omega=2\pi f$  ölçülen elektrik alanın açısal frekansıdır;  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  sırasıyla,  $\omega$  frekansında ölçülen permitivitenin reel ve imajiner kısmıdır.  $\sigma$  ise, örneğin yük taşıyıcılarının (iyonik veya elektronik) hareketinden kaynaklanan frekanstan bağımsız dc iletkenliğidir.

Bu fenomenolojik teori, izotrop bir dielektrik için kompleks permitivitenin relaksasyon kısmı, yani  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$  için,

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega \Im[\Phi(t)] \quad 4.14$$

ile verilir. Burada  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  toplam relaksasyon şiddeti,  $\Im$ , bir tek- taraflı Fourier dönüşümü (saf imajiner Laplace dönüşümü) ve  $\Phi(t)$  ise bir örneğe uygulanmış kararlı bir elektrik alanın, basamaklı olarak geri alınmasıyla ortaya çıkan geçici yük azalma fonksiyonu olarak ölçülebilen makroskobik bir relaksasyon fonksiyonudur.

Tekli relaksasyon zaman modeli için bu fonksiyon

$$\Phi(t) = e^{-t/\tau} \quad 4.15$$

şeklindedir. Burada  $\tau$ , tek makroskobik relaksasyon zamanıdır. Denklem 4.14 ve Denklem 4.15'den, bilinen relaksasyon zaman denklemleri elde edilir;

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad 4.16$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad 4.17$$

Görüldüğü gibi  $\epsilon'(\omega)$  frekans artarken  $\epsilon_0$ 'dan  $\epsilon_\infty$ 'a azalan frekans bölgesinde bir dağılım sergiler.  $\epsilon''(\omega)$  ise,  $\omega_m \tau = 1$  olan yerlerde maksimum soğurum olacak şekilde çan biçiminde bir maksimum sergiler. Böylece  $\tau$ , tanımlı bir niceliktir.

Polimerik maddelerde, her bir relaksasyonun tekli relaksasyon sürecinden oldukça geniş olan çoklu dielektrik relaksasyon bölgeleri gözlenir. Farklı relaksasyon zamanlarına sahip relaksasyon süreçlerinin bir dağılımı için,

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = R(\omega) = \sum_j a_j R_j(i\omega) = \sum_j a_j \{1 - i\omega \Im[\Phi_j(t)]\} \quad 4.18$$

yazılabilir. Burada  $a_j$ ,  $i$  sürecine ait relaksasyonun, toplam relaksasyon genliğinin kesrini,  $R_j(\omega) = (1 + i\omega\tau_j)^{-1}$ ,  $j$  süreci için bir  $f$ -bölgesinde relaksasyon fonksiyonu (kompleks bir nicelik) ve  $\Phi(t)$ ,  $j$  süreci için  $t$ -bölgesinde relaksasyon fonksiyonuna karşılık gelir (gerçel bir nicelik). Relaksasyon zamanlarının sürekli bir dağılımı için bir dağılım fonksiyonu  $H(\tau)$  yazılabilir (Runt and Fitzgerald 1997).

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int \frac{H(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad 4.19$$

Zaman ve frekans bölgesinde, katı ve çözünmüş polimerlerin dielektrik özellikleri üzerine birkaç teorik yaklaşım kullanılabilir. Relaksasyon fonksiyonunun sürekli bir dağılımı için,

$$\Phi(t) = \int H(\tau) e^{-(t/\tau)} d\tau \quad 4.20$$

yazılabilir. Böylece, uygun bir dağılım fonksiyonu seçerek frekans veya zaman bölgesinde elde edilen veriler sayısal olarak uyarlanabilir. Eğer,  $\Phi(t)$  vey  $R(\omega)$  bilinirse  $H(\tau)$  sayısal olarak hesaplanabilir.

Cole-Cole, Davidson-Cole ve Havriliak-Negami tekli relaksasyon zaman fonksiyonunu katı polimerler ve cam şeklindeki sıvılarda deneysel verilerin bir genişletilmiş temsilini veren dispersiyon ve absorpsiyon eğrilerini vermek için  $R(\omega)$  ifadesini,

$$R(\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad 4.21$$

şeklinde aldılar.

Bu üç yaklaşımın tümü Havriliak-Negami (H-N) fonksiyonundan elde edilmiştir;

$$R(\omega) = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau)^a]^b} \quad 4.22$$

Burada a ve b deneysel sabitler olup  $0 < a \leq 1$ ,  $0 < b \leq 1$  dir.  $b=1$  için Cole-Cole ifadesi,  $a=1$  için ise Davidson-Cole denklemi ortaya çıkar. Son zamanlarda, polimerlerin dielektrik relaksasyon verilerine uyduğu için HN fonksiyonu en çok kullanılan fonksiyondur.

Anlık-akım relaksasyon fonksiyonu  $\phi(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt}$  bu iki modelde,

\*\* Davidson-Cole;

$$\phi(t) = \frac{1}{\tau\Gamma(b)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-(1-b)} e^{-t/\tau} \quad 4.23$$

\*\* Cole-Cole;

$$\phi(t) = \frac{1}{\tau\Gamma(1+a)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-(1+a)} \quad ; \quad \frac{t}{\tau} \ll 1 \text{ için}$$

$$\phi(t) = \frac{1}{\tau\Gamma(1-a)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-(1-a)} \quad ; \quad \frac{t}{\tau} \gg 1 \text{ için} \quad 4.24$$

şeklinde ifade edilmiştir. Burada  $\Gamma$ , gamma fonksiyonunu gösterir (Runt and Fitzgerald 1997).

### 4.3. Relaksasyon Zamanının Sıcaklığa Bağlılığı

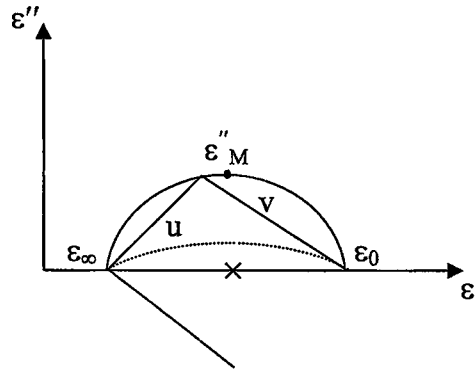
Dielektrik kayıp faktörünün sıcaklık-frekans ilişkisinin araştırılması, lastik gibi (rubber-like) ve camı durumlarda yönelme momentinin relaksasyon zamanının belirlenmesine olanak sağlar.

Sabit bir sıcaklıkta  $\epsilon''$ 'nin bir maximum olduğu alan frekansı  $f_{\max}$ ,  $\epsilon''(\omega)$  eğrisinden direkt olarak belirlenebilen hareketli birimlere karşılık gelen relaksasyon zamanı  $\tau$  olmak üzere,

$$\omega_{\max}\tau = 2\pi f_{\max}\tau = 1 \quad 4.25$$

bağıntısı kullanılır.

Denklem 4.25 ile verilen relaksasyon zamanı ortalamadır veya en olası relaksasyon zamanıdır, çünkü her polimer gerçekten farklı mobilitelerin yapısal ünitelerinin düzenlenmesiyle belirlenen relaksasyon zamanlarının bir spektrumuna sahiptir.



Şekil 4. 3. Daire diyagramı (Tager 1978).

Relaksasyon zamanlarının spektrumunu hesaplamamanın bir yolu da, daire diyagramı olarak adlandırılan çizim yöntemidir. Buna göre,  $\epsilon''$ 'nin  $\epsilon'$ 'ne bağlılığı Şekil 4.3'de görüldüğü gibi, R yarıçaplı bir yarım daire şeklinde temsil edilebilir (Tager 1978).

$$x = \varepsilon' ; y = \varepsilon'' ; R = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/2 ; a = (\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)/2$$

Buna göre, daire denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\left( \varepsilon' - \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 - \varepsilon''^2 = \left( \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2$$

Daire üzerindeki her nokta,  $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_0}$  oranı  $1/\omega\tau$ 'ya eşit olan bir sabittir. Bu,

Denklem 4.7 nin Denklem 4.8'e bölümünden kolayca gösterilebilir.

Diğer yandan  $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_0} = \frac{u}{v}$  dir ( Bkz. Ek A). Sonuç olarak, bu oran belirlendiğinde ve

$\varepsilon'$  ile  $\varepsilon''$ 'nin değerleri bilindiğinde  $\tau$  değeri,  $\omega\tau = v/u$  bağıntısıyla hesaplanabilir. Fakat, bu yolla hesaplanan değer sadece bir relaksasyon zamanı için geçerlidir. Denklem 4.7 ve Denklem 4.8, polimerlerin her dipol kayıp bölgesinde  $\varepsilon'$  ile  $\varepsilon''$ 'nin frekansa bağlı olduğunu sadece yaklaşık olarak açıklar. Genellikle  $\varepsilon' = f(\omega)$  bağıntısı, Denklem 4.7'ye göre beklenenden daha eğimlidir,  $\varepsilon''$ 'nin maksimumda ki değerleri ise daha düşüktür ve  $\varepsilon_{\max}$  bölgesi Denklem 4.8'e göre beklenenden daha geniş bir frekans aralığına uzanır ve bu simetrik olmayabilir. Daire diyagramları, sıkça biçimi bozulan daire segmentinin bir biçimi olarak varsayılır.  $\varepsilon''$ 'nin sıcaklık-frekans ilişkisiyle dielektrik polarizasyonun aktivasyon enerjisi  $\Delta U_{\text{dip}}$  aşağıdaki denklemle hesaplanabilir;

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U_{\text{dip}}}{RT}} \quad 4.26$$

4.26 bağıntısının logaritmasını alarak,

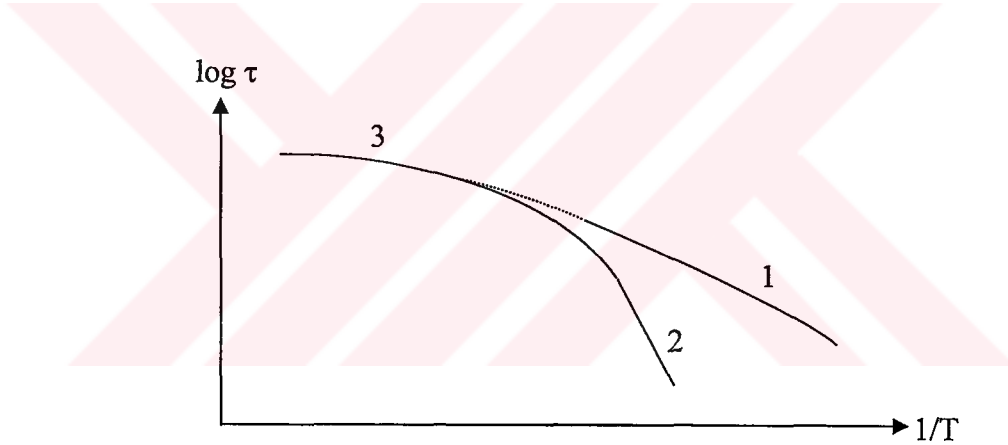
$$\log \tau = \log \tau_0 + \frac{\Delta U_{\text{dip}}}{2.303R T} \quad 4.27$$

denklemini elde edilir, yada Denklem 4.26'ya göre,

$$\log f_{\max} = \log \frac{1}{2\pi\tau_0} - \frac{\Delta U}{2.303R} \frac{1}{T} \quad 4.28$$

ifadesi bulunur.

Birkaç sıcaklık için çok muhtemel relaksasyon zamanı belirlenir ve  $\omega\tau = 1$  durumuna benzer olarak  $1/T - \log\tau$  (veya  $\log f_{\max}$ ) grafiği çizilir. Denklem 4.27 ve Denklem 4.28 ifadelerine göre bu değişimler doğru çizgilerle açıklanabilir ve genellikle dar bir sıcaklık aralığında gözlemlenir (Şekil 4.4).



**Şekil 4. 4.** Relaksasyon zamanının sıcaklığın tersi ile değişimi. 1: dipol-grup kayıpları ; 2: dipol-segmental kayıpları (Tager 1978).

Doğrunun eğimi  $\Delta U_{\text{dip}}$  hesabında kullanılır ve doğru çizgideki ekstrapolasyonu  $K \frac{1}{T} \rightarrow 0$  ( $T \rightarrow \infty$ ),  $\log\tau_0$ 'a eşit olan bir segmenti verir. Bu şekilde ekstrapolasyonla elde edilen  $\tau_0$  değerleri dipol-grup kayıpları için genellikle  $10^{-12}$ - $10^{-13}$  s dir. Dipol-segmental kayıplar içinse  $10^{-30}$  s civarındadır ve bu fiziksel bir anlam taşımaz. Bu nedenle, 80-140 kcal/mol değerlerine sahip böyle düz çizgilerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi, “açık” aktivasyon enerjisi olarak bilinir.  $\tau_0$ 'ın makul olmayan değerleri, dar bir sıcaklık aralığında elde edilen düz çizgilerin extra artışının bir sonucudur.

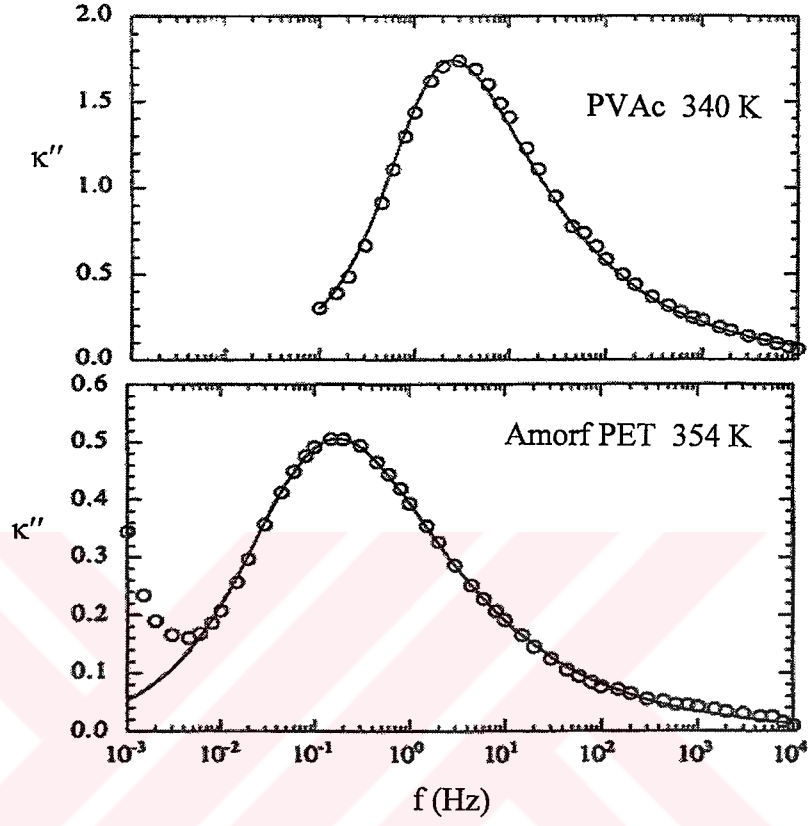
Birkaç araştırmacının göstermiş olduğu gibi, geniş bir sıcaklık aralığında  $\tau = f(1/T)$  2 eğrisiyle ifade edilir. Bu da yksek sıcaklık bklgesinde dipol-grup kayıplarının eğrisine yorumlanır (Tager 1978).

Polimerlerin tamamıyla kristal olmaları olası değildir. Amorf ve kristalin kesirlerden oluşan iki fazlı sistem olarak bilinirler. Amorf kesir, tamamıyla amorf polimerde oluşan srecelerin tmmnũ gösterir. Amorf bklgedeki srece, genellikle camsı geçiş relaksasyon bklgesi ve camsı geçişin altındaki relaksasyon bklgesi olarak ikiye ayrılabilir. Camsı geçiş sreci, kristal fazın varlığından anlamlı bir Şekilde etkilenir, ancak camsı geçişin altındaki srece bu fazdan etkilenmezler.

Camsı geçiş srecine, yarıkristalin cenvrenin etkisi birkaç durumda deneysel olarak doğrudan gzlenebilir. Bazı polimerler, yarıkristalin durumda olacak koşullarda hazırlanabileceği gibi tamamen amorf durumda olacak Şekilde de uturebilirler. Buna en iyi rnek PET'dir. Eriyikten oda sıcaklığına kadar hızlı soğutulması halinde tamamen amorf camsı bir yapı elde edilebilir. %50'ye varan kristalinlik derecesine, camsı geçiş sıcaklığına veya uturene kadar tavlama ile elde edilebilir.

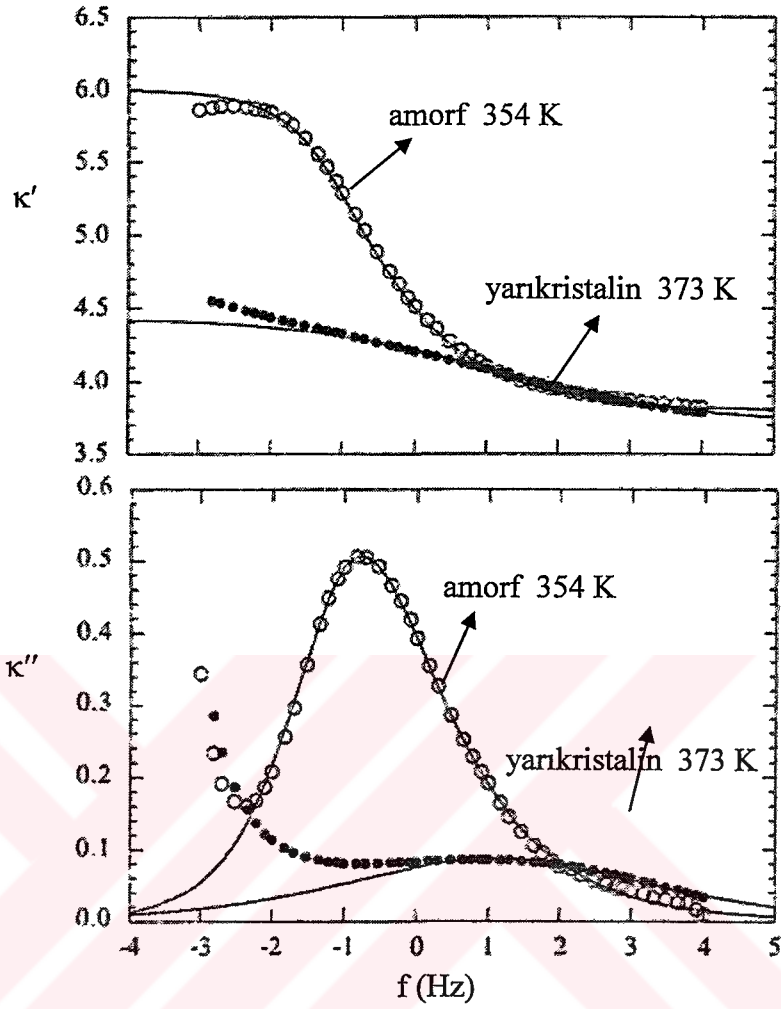
Şekil 4.5'de PVAc ve amorf PET iin, kompleks dielekrik sabitinin imajiner ( $\kappa''$ ) kısmının frekansla değişimini, her biri iin camsı geçiş bklgesine karşılık gelen sıcaklıklarda kıyaslamaktadır. PVAc, cok calışılmış tipik bir amorf polimerdir. PET iin sonucları, PVAc'ye oldukca benzerdir (Runt and Fitzgerald 1997).





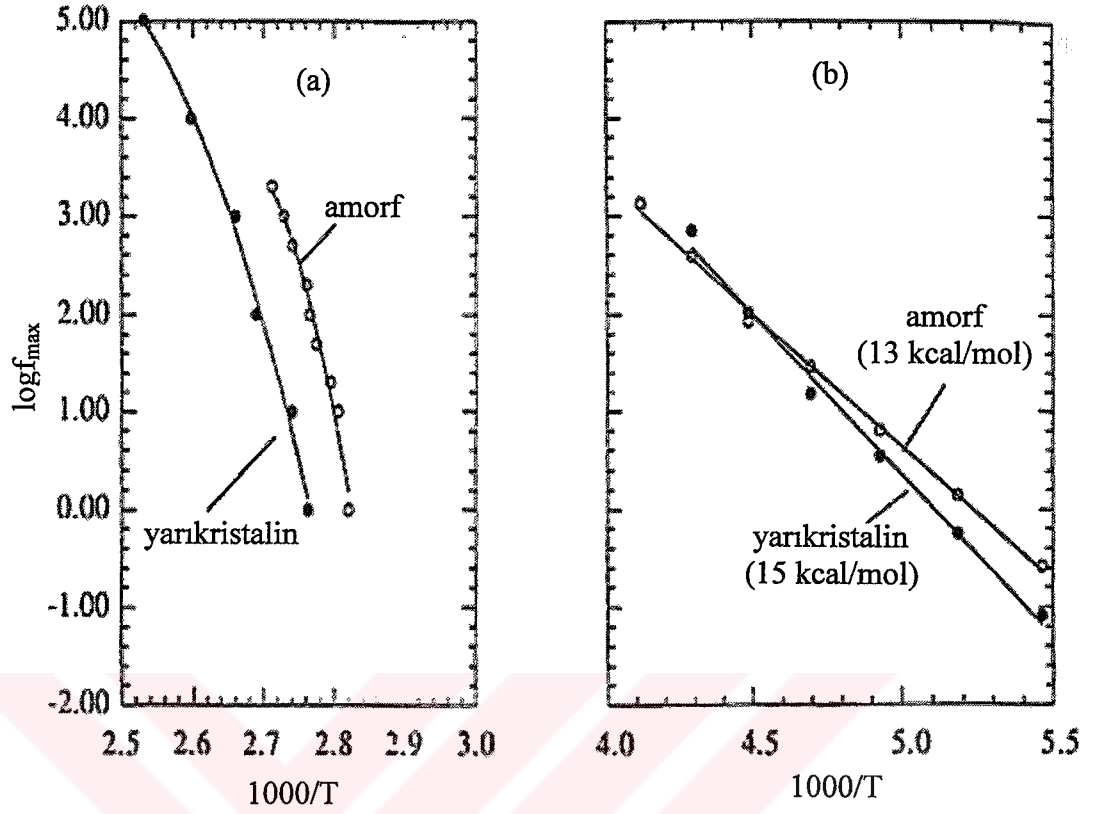
Şekil 4. 5. PVAc ve amorf PET için  $\kappa''(f)$  değişimi (Runt and Fitzgerald 1997).

Eğriler, HN fonksiyonu ile uyumludur. Amorf faz cam geçiş süreçleri üzerine kristal fazın varlığının bazı etkileri ise Şekil 4.6'da görülmektedir (Runt and Fitzgerald 1997).



**Şekil 4. 6.** Amorf ve yarıkristalin PET için  $\kappa'(f)$  ve  $\kappa''(f)$  değişimleri. Eğriler, Amorf PET için HN fonksiyonu ile uyumludur. Yarıkristalin PET için ise Cole-Cole fonksiyonu ile uyumludur (Runt and Fitzgerald 1997).

Amorf PET'in dielektrik ve kayıp eğrisinin  $\log f$ 'e göre değişimi, %50 kristalinlik bir örnekle kıyaslanmaktadır. Şekil 4.6 incelendiğinde çarpıcı bir değişim görülmektedir. Kayıp eğrisi çok daha geniş ve aynı frekans aralığında yaklaşık 20 K kadar daha yüksek sıcaklığa kaymaktadır. Kayıp pikinin yerinin sıcaklığa bağlılığı ise,  $1/T - \log f$  çiziminde açıkça görüldüğü gibi, VF-WLF doğasındadır (Şekil 4.7).

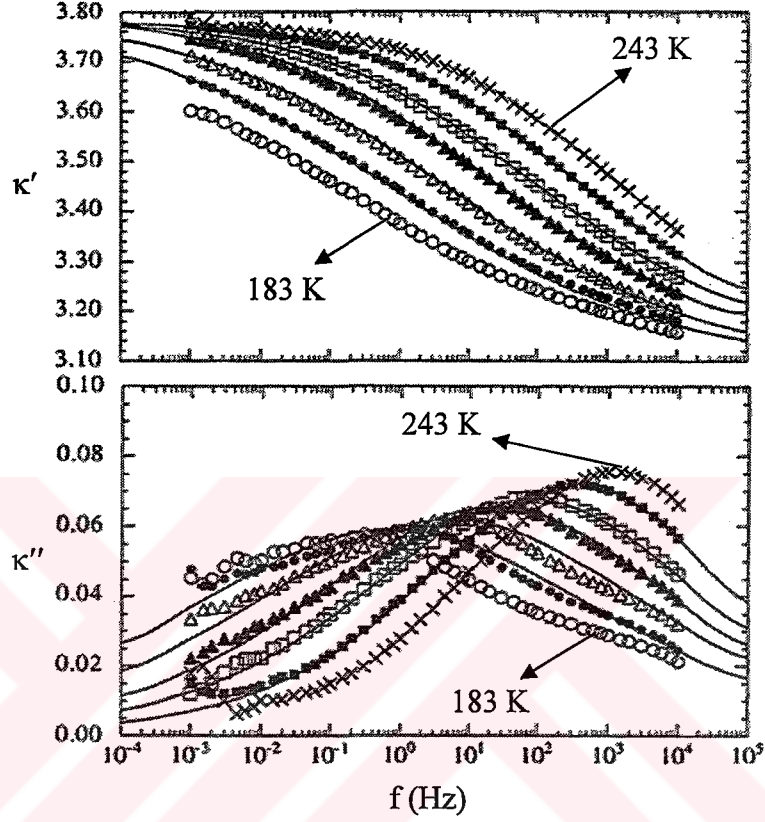


**Şekil 4. 7.**  $\log f_{\max}$  e göre dielektrik kayıp faktörünün maksimum eğrileri. a)  $\alpha$ -cam geçiş sıcaklık bölgesinde, amorf ve kristalin PET'i kıyaslamaktadır, b) camsı geçişin altındaki  $\beta$ -geçişini içindir (Runt and Fitzgerald 1997).

Çoğu amorf polimer, camsı geçiş sıcaklığının altında bir veya daha fazla relaksasyon süreci gösterebilmektedir. Bu relaksasyonlar, frekans veya zamandaki aşırı genişleme ile  $\log f_{\max}$ 'ın Arrhenius davranışı ve basit bir aktivasyon enerjisiyle karakterize edilir. Önemli bir soru, yarıkristalin çevrenin büyüklüğünün amorf kesirdeki camsı geçişin altındaki süreçlere (ikincil süreçler) ne düzeyde etkidiğidir.

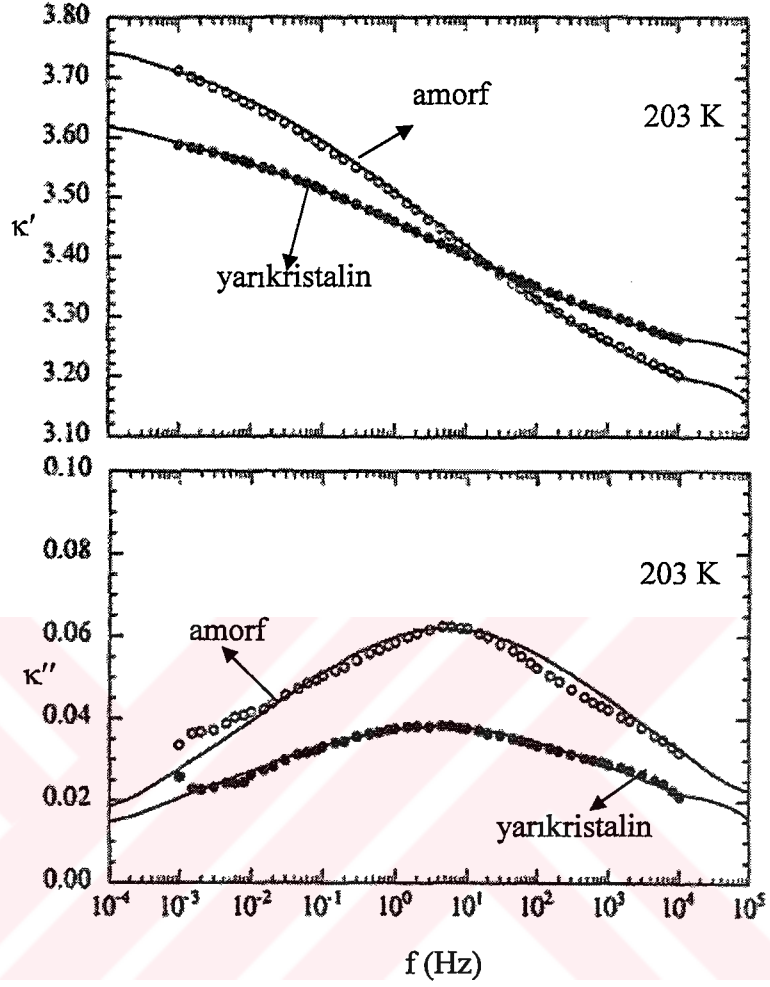
Bununla birlikte PET, hem tümüyle amorf hem de yarıkristalin polimerde ikincil bir süreci ( $\beta$ -relaksasyonu) göstermesi bakımından mükemmel bir örnektir.

Şekil 4.8, amorf PET’de birkaç sıcaklık için kompleks dielektrik sabitinin reel ( $\kappa'$ ) ve imajiner ( $\kappa''$ ) kısımlarının frekansla değişimlerini göstermektedir. Buradaki süreç, Şekil 4.5’e kıyasla oldukça geniştir.



**Şekil 4. 8.** Amorf PET için  $\beta$  cam geçiş bölgesinde  $\kappa'(f)$  ve  $\kappa''(f)$  değişimleri. Sıcaklıklar 10 derece aralıkla verilmiştir. Eğriler, Cole-Cole fonksiyonu ile uyumludur (Runt and Fitzgerald 1997).

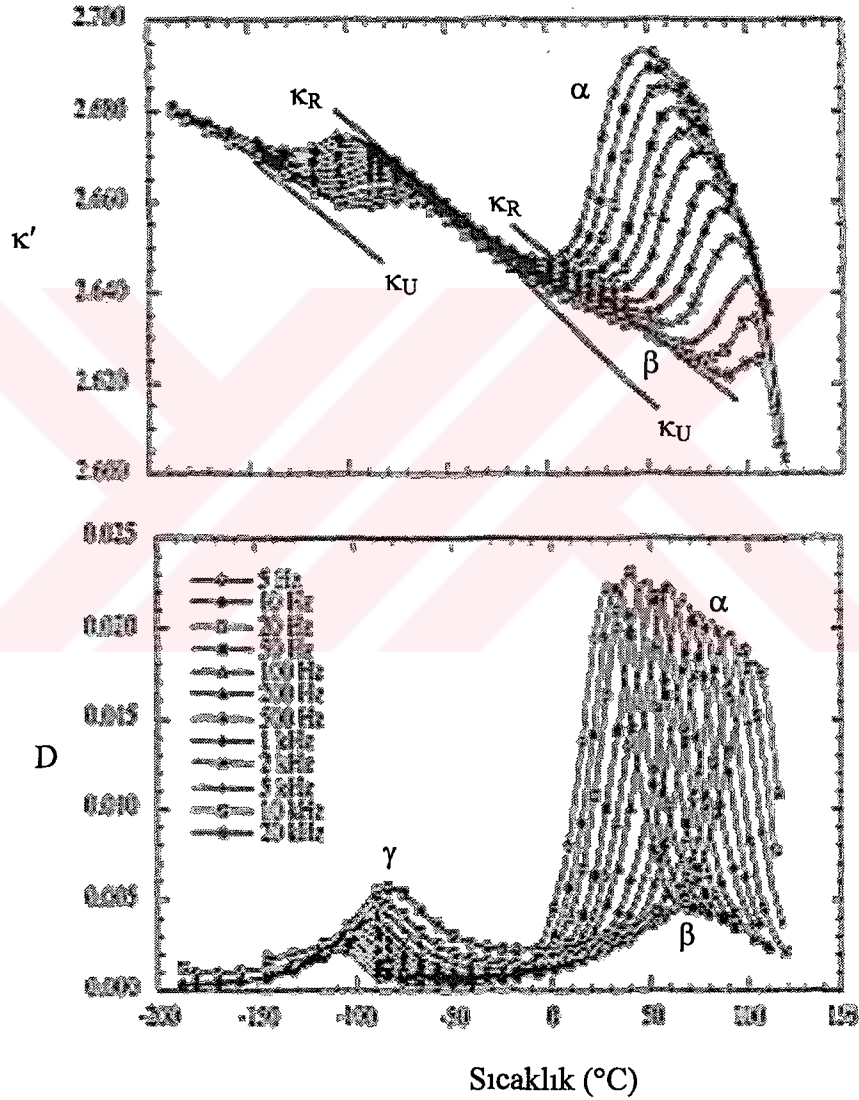
Şekil 4.9’da ise tümüyle amorf ve yarıkristalin durumdaki  $\beta$ -süreçleri karşılaştırılmaktadır.



**Şekil 4. 9.** Yarı kristalin ve amorf PET için  $\beta$  cam geçiş bölgesinde  $\kappa'(f)$  ve  $\kappa''(f)$  değişimleri kıyaslanmıştır. Eğriler, Cole-Cole fonksiyonu ile uyumludur (Runt and Fitzgerald 1997).

Yarıkristalin bölge içindeki azalma amorf bölgedekine göre daha düşüktür. Pik, aynı frekansta benzer genişlikte oluşmaktadır. Camı geçişin altındaki süreçler ise, oldukça geniş frekans veya zaman bölgesiyle karakterize edilir. Camı geçiş süreçlerine benzemeyen bu cam altı süreçler, kristal fazın varlığına oldukça duyarlıdır. Kristalin-faz relaksasyon süreçleri, basit zincir yapılı pek çok polimerde mekaniksel relaksasyon spektroskopisinde gözlenmiştir. Bunlar PE, PP, PTFE ve POM dir.

Bununla beraber, sadece PE, dielektrik olarak bulunmuş bu tip sürece ( $\alpha$ -sürecine) sahiptir. Bu farkın nedeni, dielektrik aktivite için gerekenlerle ilişkilidir. PE'de dielektrik aktivite birkaç dipolün katkısıyla oluşabilir. PE'de en yüksek sıcaklık süreci  $\alpha$  olarak isimlendirilmiştir. Bunun kaynağı kristal fazdır. Amorf faz camsılastik relaksasyon bölgesi bu kez  $\beta$  olarak isimlendirilmiştir (Şekil 4.10).



**Şekil 4. 10.** Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı ve Kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimleri. Şekilde,  $\beta$  ve  $\gamma$  süreçleri için yaklaşık relakse olmuş ve olmamış kompleks dielektrik sabitleri gösterilmektedir.  $\kappa_R$ , relakse olmuş,  $\kappa_U$  ise relakse olmamış durumdaki kompleks dielektrik sabitleridir (Runt and Fitzgerald 1997).

Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi  $\beta$  olarak isimlendirilen amorf faz camsı-lastik relaksasyon bölgesi, çok geniş bir pikle kendisini göstermektedir. Cam altı süreci  $\gamma$  bile kendini göstermektedir. Kristalin  $\alpha$ -süreçlerinin dielektrik aktivitesinin nedeni ise az sayıdaki karbonil gruplarla ilişkilidir. Geniş relaksasyon zamanları, polimerde dipol-grup ve dipol-segmental kayıplarının karakteristik bir özelliğidir.



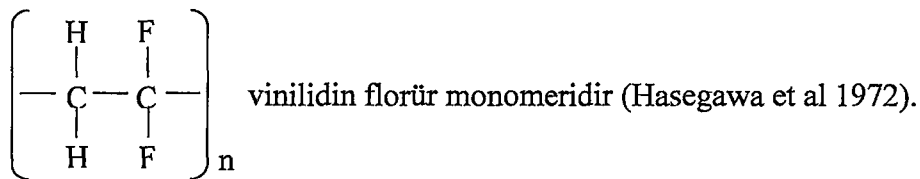
## BÖLÜM 5. PVDF'NİN YAPISI ve GENEL ÖZELLİKLERİ

### 5.1. Giriş

PVDF, diğer bilinen polimerlere göre oldukça yeni bir polimer olup Kureha ve Kaynar ticari isim altında Pennwalt ve Kureha Kimyasal Şirketleri tarafından üretilmektedir. Genellikle +150°C ile -40°C arasında kullanılan yüksek molekül ağırlığına sahip bir homopolimer olan PVDF, özellikle kimyasal proseslerde kullanılan boru, valf ve diğer kaplı parçaların yapımında ve havada bulunan metalik paneller için kaplama malzemesi olarak kullanılır. Renklendirici maddelerle karıştırılıp, alüminyum ve galvaniz çeliğin kaplamasında kullanılır (Akkurt 1991).

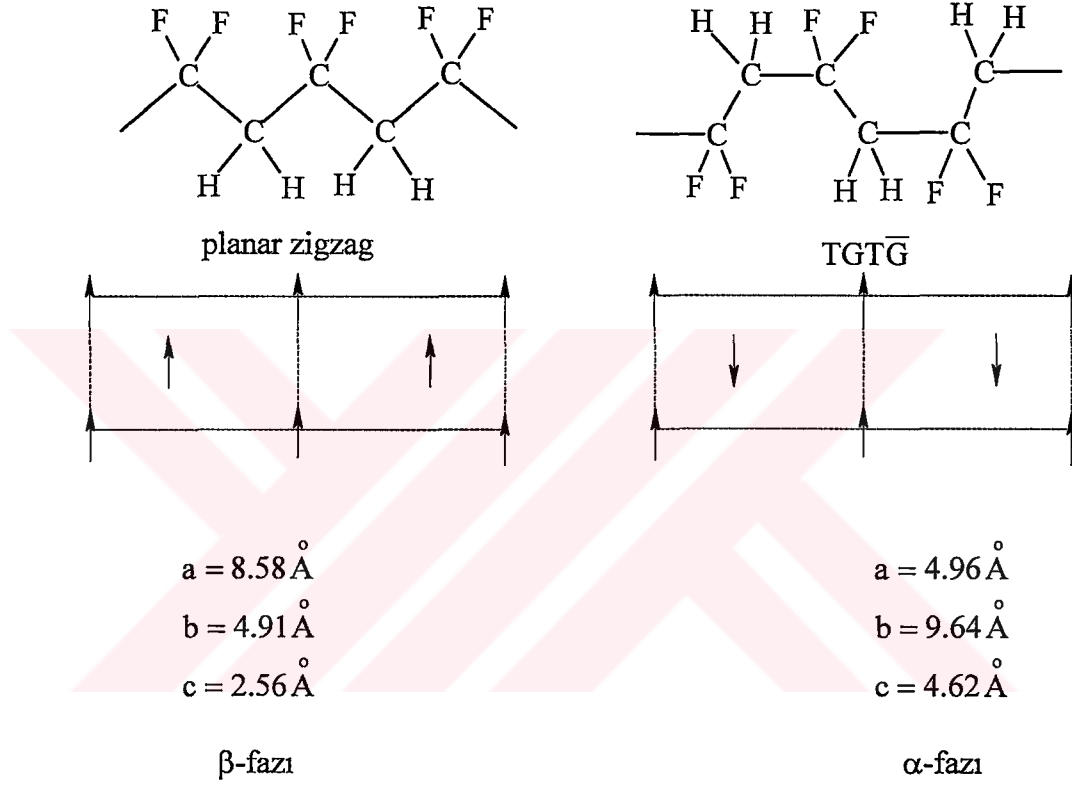
Kimyasalların çoğuna karşı oldukça mukavemetli olan PVDF, son yıllarda Kawai (1969) tarafından keşfedilen piezoelektrik özelliği bakımından oldukça ilgi çekmiştir. Piezoelektrik özellik, geniş uygulama alanlarından ötürü ticari açıdan önemlidir. Yüksek voltaj jeneratörlerinde ateşleme amacıyla, temizlik, kaynak, ve matkapla delme gibi işlemler için yüksek şiddet ultra ses transducer'ların yapımında kullanılır (Sussner 1973). Ayrıca düşük şiddet ses transducer'ları zararsız ultrasonik testler ve tıbbi amaçlar için de kullanılmaktadır. Telefon mikrofonları ve gramafon pikap filmlerinde ki uygulamalarıyla evlerimize de girmiştir (Yamanato and Tamura 1976).

PVDF, değişen karbon atomları üzerinde Flor ve Hidrojen atomlarının çiftlerini içeren bir karbon iskeletinden meydana gelmektedir. PVDF'nin tekrarlaması birimi,





PVDF'nin bilinen üç kristalin fazı mevcuttur. Faz-1 ( $\beta$ -fazı), Şekil 5.1'de görüldüğü üzere bir planar zig-zag zincirden ibarettir (Cessac and Curro 1974). Faz-2 ( $\alpha$ -fazı) ise bir TGT $\bar{G}$  konformasyonudur. Burada T,G ve  $\bar{G}$  sırasıyla trans ve iki gauche formu gösterir (Luongo 1972). Faz-3 ( $\gamma$ -fazı) de bir planar zig-zag zinciridir, fakat Faz-1 ( $\beta$ -fazı)'den birim hücresi nedeniyle farklıdır (Hasegawa et al 1972).

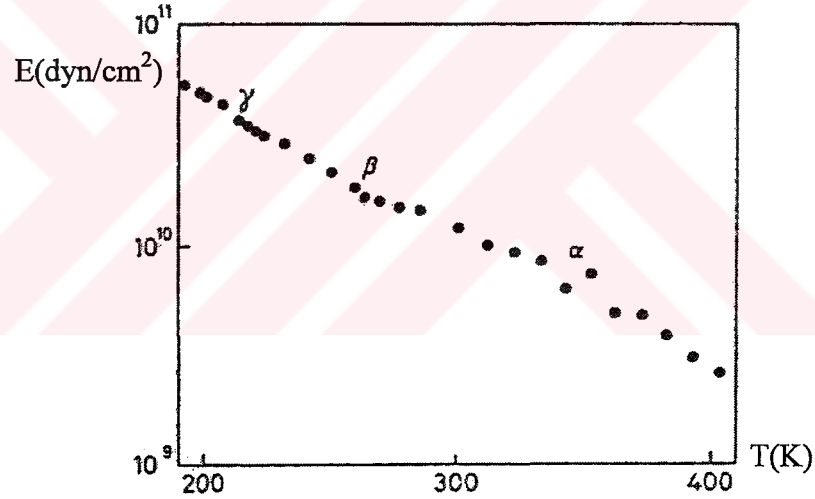


**Şekil 5. 1.** PVDF'nin  $\beta$  ve  $\alpha$  kristal formları (Cessac and Curro 1974).

Planar zig-zag formu, zincir üzerinde yüksek bir dipol momente ve net bir dipol momente sahip birim hücreye sahiptir. Bundan dolayı  $\beta$ -fazı, bir piezoelektrik yanıt göstermeye adaydır.  $\alpha$ -fazı ise, zincir üzerinde çok küçük bir dipol momente sahiptir ve birim hücresinin merkez-simetrik olduğu düşünülmektedir. Böylece,  $\alpha$ -fazının gerçek bir piezoelektrik yanıt göstereceği beklenmez.

Yarı kristalin polimerlerin çoğunda olduğu gibi PVDF'nin mekanik ve dielektrik çalışma sonuçlarına bakıldığında birkaç relaksasyon süreci gözlenmiştir. Bunlar, sabit bir frekansta sıcaklığın azalmasına göre  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  relaksasyonlarıdır (Kakutani 1970).

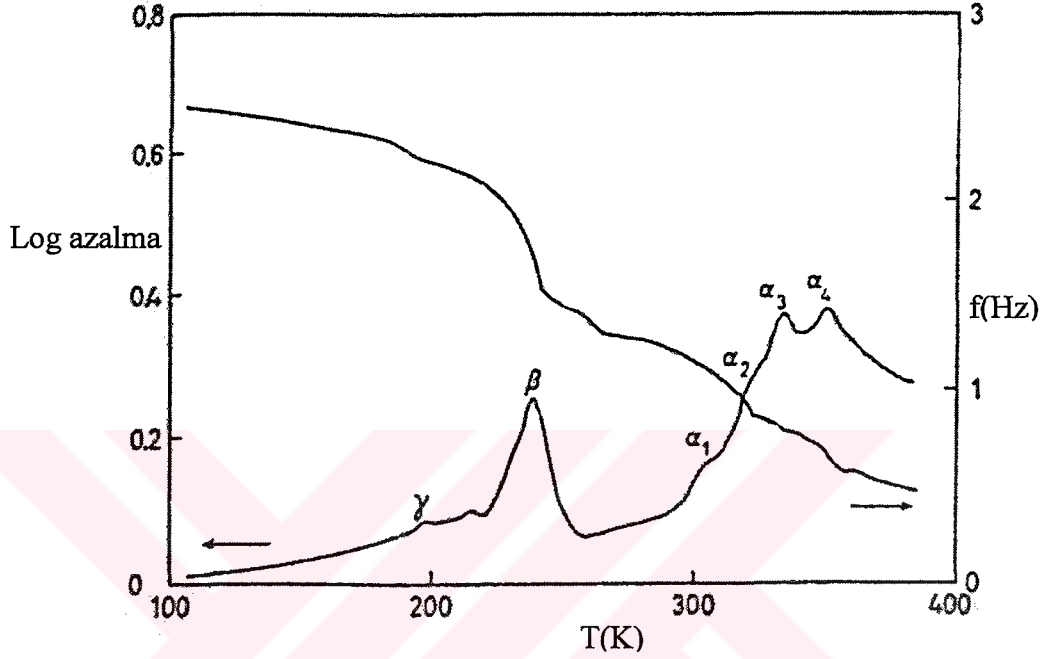
$\alpha$ -relaksasyonu, kristalin erime noktasına yakın termal hareket süreçleriyle ilişkilidir.  $\beta$ -relaksasyonu, camsı geçiş sıcaklığı civarındaki lineer zincir segmentlerinin Micro-Brownian hareketinden kaynaklanır.  $\gamma$ -relaksasyonu ise, amorf fazdaki yerel moleküler titreşimlerin termal hareketlerinden kaynaklanmaktadır. PVDF'nin Young modülünün sıcaklığa bağlılığının genel bir bakışını görebilmek için, 10 s'lik zorlama-relaksasyonu Şekil 5.2'de verilmektedir. Ölçümler INSTRON cihazında 180-400K arasında 250  $\mu\text{m}$  çaplı lifler üzerinde yapılmıştır (Callens et al 1976).



**Şekil 5. 2.** 10 s'lik zorlama relaksasyon modülünün sıcaklığa bağlı değişimi (Callens et al 1976).

Şekil 5.2'de görüldüğü üzere amorf bölge iki bölüme ayrılabilir; İlki, 190 ve 220K arasında ( $\gamma$ -relaksasyonu), ikincisi de 220K ile oda sıcaklığı arasındadır ( $\beta$ -relaksasyonu). Düz bir bölge tarafından ayrılan bu iki bölge oldukça dikkat çekicidir. Böyle bir eğri, yarı kristalin polimerlerdeki tipik modül davranışı Aklonis tarafından da vurgulanmıştır (Aklonis et al 1972).

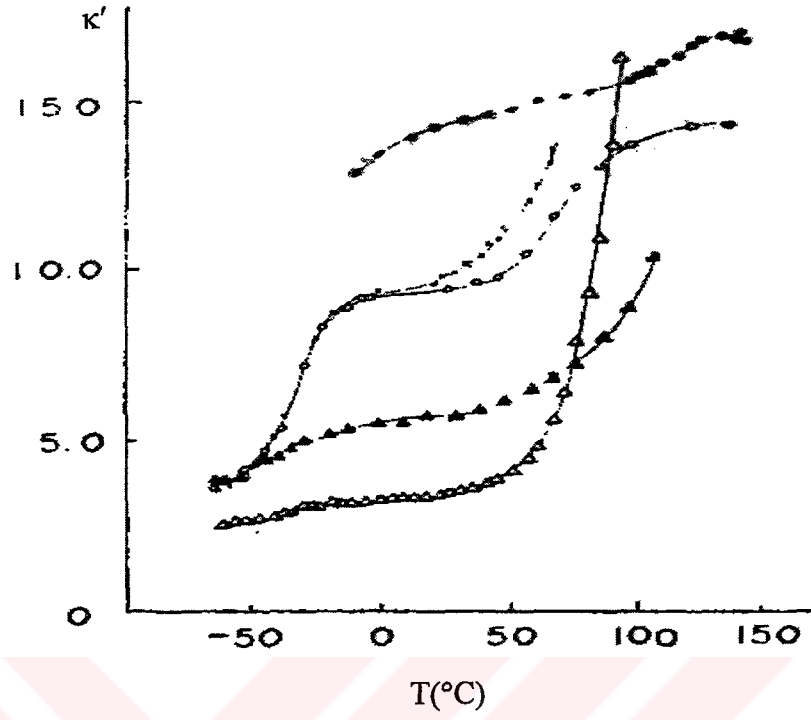
Benzer bir durum (Şekil 5.3), yine 250 µm çaplı lifler üzerinde, 1 Hz civarı frekansta ve 120-400K sıcaklık aralığında yapılan dinamiksel mekanik ölçümlerde de gözlenmiştir (Callens and et al. 1976).



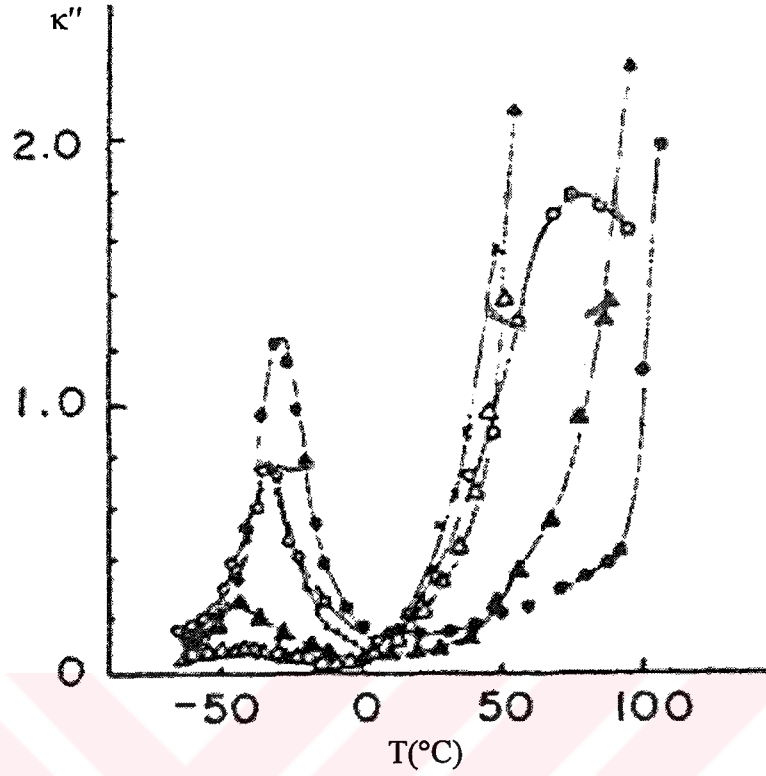
Şekil 5. 3. PVDF'nin iç-kayıp spektrum burulma sarkacının bir örneği (Callens et al 1976).

Takayanagi, düşük sıcaklıklarda (PVDF'de oda sıcaklığının aşağısı) meydana gelen relaksasyonları için "amorf viskoelastik bölge" terminolojisini öne sürerek bunu amorf kesre bağlamıştır (Takayanagi 1967).

PVDF'nin dielektrik davranışı, yönelmeden ve kristal modifikasyonundan etkilenir. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5, farklı koşullarda hazırlanmış PVDF örnekleri için  $\kappa = \kappa' - i\kappa''$  kompleks dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir (Kakutani 1970).



**Şekil 5. 4.** Dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) 110 Hz sabit frekansta sıcaklığa bağlı değişimi: (O) 1 (çekilmemiş film); (●) 2 (tek yönlü çekilmiş film); (▲) 3 (DMMA çözeltisinden dökme film); (△) 4 (kristal lifler); (×) 5 (DMFA çözeltisinden dökme film) (Kakutani 1970).



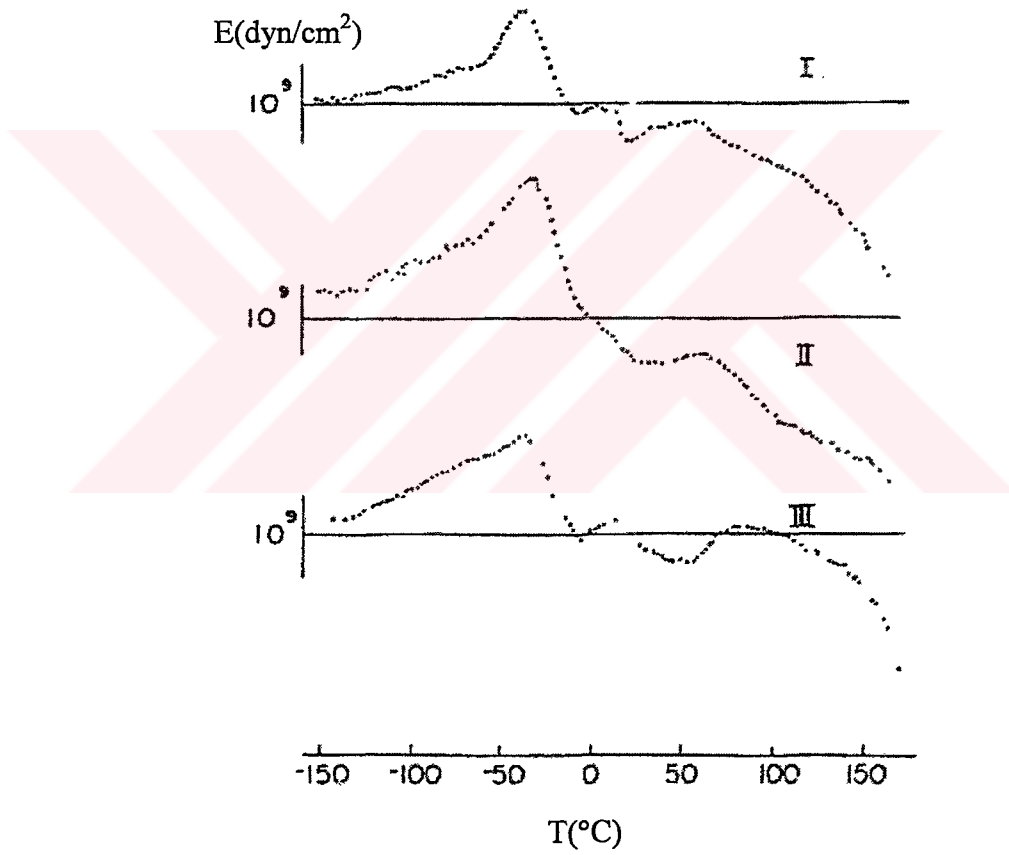
**Şekil 5. 5.** Dielektrik sabitinin imajiner (kayıp) kısmının ( $\kappa''$ ) 110 Hz sabit frekansta sıcaklığa bağlı değişimi. Örnek kodları Şekil 5.4 ile aynıdır (Kakutani 1970).

Şekil 5.4'e bakıldığında nispeten yüksek sıcaklık bölgesinde, örnek-1 için 70°C civarında ve örnek-2 için 110°C civarında bir geçiş gözlenmektedir. Şekil 5.5'te ise örnek-1 için 70°C civarında kayıp bir maksimum gözlenirken, örnek 2 ve 5 için, kayıp maksimumlar gözlenmemektedir. Bunun olası nedeni, DC iletiminin üst üste binmesi şeklinde yorumlanmıştır (Kakutani 1970).

Bununla birlikte 4 ve 5 örnekleri için  $\kappa''$ -T değişimi, örnek-1'e ait eğri ile uyumlu bir şekilde artış gösterir, oysa örnek 2 ve 3 için eğriler, 40-50°C kadar daha yüksek sıcaklığa doğru kayar. 1, 4 ve 5 numaralı örnekleri içindeki kristaller çoğunlukla  $\alpha$ -formunda iken, 2 ve 3 numaralı örnekler ise genelde  $\beta$ -formundadır. Bu kanıtlar, 70°C ( $\alpha_1$  absorpsiyonu) ve 110°C ( $\alpha_2$  absorpsiyonu) civarında gözlenen absorpsiyonların sırasıyla  $\alpha$  ve  $\beta$  kristalin formlarındaki moleküler hareketle ilişkili

olduğunu öne sürer. Bu varsayımı destekleyen ek bir kanıt da dinamik mekaniksel ölçümlerden elde edilir.

Şekil 5.6'da 1, 2 ve 3 örnekleri için  $-150^{\circ}\text{C}$  ile  $150^{\circ}\text{C}$  arasında mekaniksel modülün imajiner veya kayıp kısmının ( $E''$ ) sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Örnek-1'in  $60^{\circ}\text{C}$ 'de, 2 ve 3 örneklerinin ise  $80^{\circ}\text{C}$  ve  $90^{\circ}\text{C}$ 'de absorpsiyon maksimumlarına sahip oldukları net olarak görülmektedir. Bu mekaniksel sonuçlar yukarıdaki varsayımları desteklemektedir (Kakutani 1970).



**Şekil 5. 6.** Mekaniksel modülün imajiner (kayıp) kısmının ( $E''$ ) sıcaklığa bağlı değişimi. (1) çekilmemiş film; (2) tek yönlü çekilmiş film; (3) DMMA çözeltisinden dökme film (Kakutani 1970).

Bu çalışmada öncelikle,  $\alpha$ -fazındaki PVDF'nin dielektrik özellikleri ve sahip olduğu relaksasyon süreçleri, belirli sıcaklık ve frekans aralıklarında araştırıldı ve literatür karşılaştırılması yapıldı. Ancak asıl amaç, söz konusu özelliklerin frekans ve sıcaklığın yanı sıra yönelmeden nasıl etkilendiğini belirlemektir. Ayrıca, yönelmeden etkilenmesini beklediğimiz bu dielektrik özelliklerin uzama oranına bağlılığı için matematiksel ifadeler geliştirmek diğer önemli bir amaçtır.

Polimerlerin yönelme ile değişebilen dielektrik sabiti, kayıp faktörü gibi fiziksel büyüklük değerleri, farklı teknolojik alanlarda kullanılan çoğu elektronik düzenek için oldukça önemlidir. Örneğin, PE gibi bazı polimerlerin dielektrik kayıp faktörleri oldukça düşüktür ve bu nedenle yüksek frekanslı elektronik düzeneklerde kullanılabilir. PVC gibi yüksek kayıp faktörüne sahip polimerler ise düşük frekanslı uygulamalarda kabloların yalıtım kaplaması olarak kullanılmaktadır.

Çalışmada kullanılan  $25\text{cm} \times 25\text{cm} \times 0.08\text{cm}$  boyutlarındaki PVDF tabakası, Goodfellow Cambridge Limited'den (laboratuvar araştırmalarına uygun) temin edilmiş olup, üretici firmanın öngördüğü tüm katalog özellikleri Tablo 5.1'de görülmektedir.

**Tablo 5. 1. PVDF'nin Katalog Özellikleri (Goodfellow Cambridge Limited).**

<b>Chemical Resistance</b>	
Acids - concentrated	Good
Acids - dilute	Good
Alcohols	Good
Alkalis	Good
Aromatic hydrocarbons	Fair
Greases and Oils	Good
Halogens	Good
Ketones	Poor
<b>Electrical Properties</b>	
Dielectric constant @1MHz	8.4
Dielectric strength ( kV mm <sup>-1</sup> )	13
Dissipation factor @ 1kHz	0.06
Surface resistivity ( Ohm/sq )	10 <sup>13</sup>
Volume resistivity ( Ohmcm )	10 <sup>14</sup>
<b>Mechanical Properties</b>	
Abrasive resistance - ASTM D1044 ( mg/1000 cycles )	24
Coefficient of friction	0.2-0.4
Elongation at break ( % )	50
Hardness - Rockwell	R77-83
Izod impact strength ( J m <sup>-1</sup> )	120-320
Poisson's ratio	0.34
Tensile modulus ( GPa )	1.0-3.0
Tensile strength ( MPa )	25-60
<b>Physical Properties</b>	
Density ( g cm <sup>-3</sup> )	1.76
Flammability	V0
Limiting oxygen index ( % )	44
Radiation resistance - Beta	Good
Radiation resistance - Gamma	Good
Refractive index	1.42
Resistance to Ultra-violet	Good
Water absorption - over 24 hours ( % )	0.04
<b>Thermal Properties</b>	
Coefficient of thermal expansion ( x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	80-140
Heat-deflection temperature - 0.45MPa ( C )	120-150
Heat-deflection temperature - 1.8MPa ( C )	80-115
Lower working temperature ( C )	-40
Thermal conductivity ( W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.1-0.25 @ 23C
Upper working temperature ( C )	135-150



**Tablo 5.1.** (Devam) PVDF'nin Katalog Özellikleri (Goodfellow Cambridge Limited).

Properties Polyvinylidene fluoride Film				
Property		Value		
Material		Uni-axial	Bi-axial	Unoriented
Dielectric Constant @ 1MHz		12 @ 1KHz	11 @ 1KHz	
Dielectric Strength @25 $\mu$ m thick	kV mm <sup>-1</sup>	~160		
Dissipation Factor @1MHz		0.018 @ 1KHz		
Extension to break - Longitudinal	%	14-20	50	
Extension to break - Transverse	%	300-450	50	
Heat-sealing Temperature	C			204-218
Permeability to Carbon Dioxide @25C	$\times 10^{-13}$ cm <sup>3</sup> . cm cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>			0.2
Permeability to Hydrogen @0C	$\times 10^{-13}$ cm <sup>3</sup> . cm cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>			0.25
Permeability to Hydrogen @25C	$\times 10^{-13}$ cm <sup>3</sup> . cm cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	0.25		
Permeability to Nitrogen @25C	$\times 10^{-13}$ cm <sup>3</sup> . cm cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>			0.03
Permeability to Oxygen @25C	$\times 10^{-13}$ cm <sup>3</sup> . cm cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>			0.035
Permeability to Water @35C	$\times 10^{-13}$ cm <sup>3</sup> . cm cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>			340
Piezo coefficient - d31	pC.N <sup>-1</sup>	18-20	8	
Piezo coefficient - d32	pC.N <sup>-1</sup>	2	8	
Piezo coefficient - d33	pC.N <sup>-1</sup>	~20	15-16	
Piezo coefficient - d3h	pC.N <sup>-1</sup>	-6.5		
Piezo coefficient - g31	Vm.N <sup>-1</sup>	0.15		
Piezo coefficient - g32	Vm.N <sup>-1</sup>	0.015		
Piezo coefficient - g33	Vm.N <sup>-1</sup>	~-0.15	~-0.18	
Pyro coefficient - 3	$\mu$ C m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>	-27	~-25	
Shrinkage	%	2.5-25	2	
Tensile modulus - Longitudinal	GPa	1.8-2.7	2	
Tensile modulus - Transverse	GPa	1.7-2.7	2	
Tensile strength - Longitudinal	MPa	180-290	180	
Tensile strength - Transverse	MPa	29-38	180	
Volume Resistivity	Ohmcm	$1.8 \times 10^{15}$	$5 \times 10^{14}$	

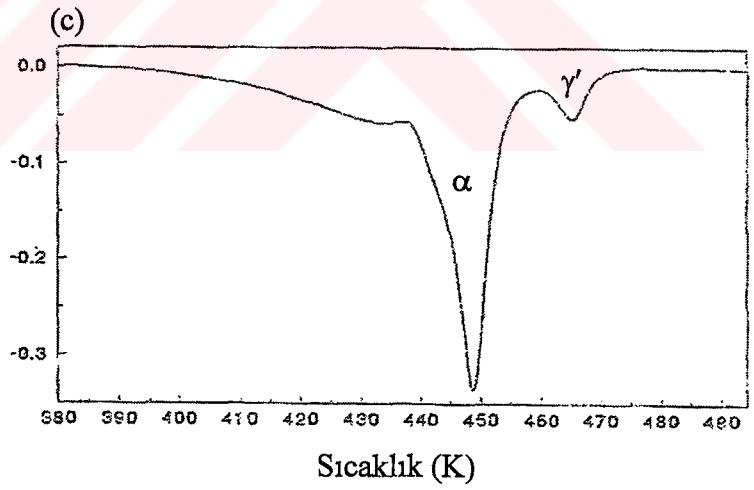
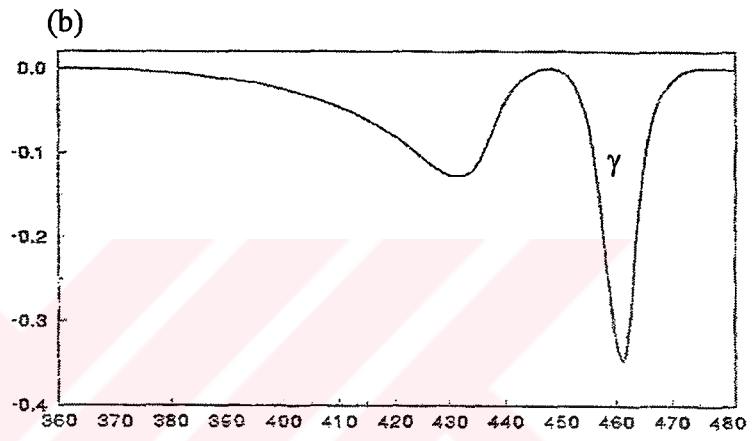
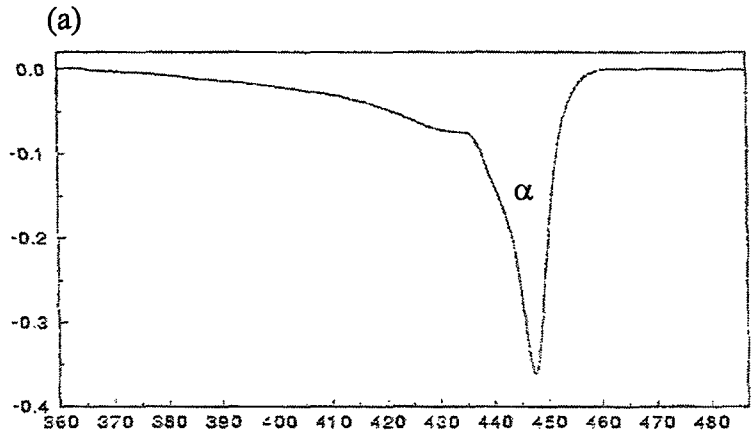
Tablo 5.1'de özellikleri verilen ve çalışmada kullanılan PVDF örneği yönlendirilmemiş ve  $\alpha$ -fazındadır.

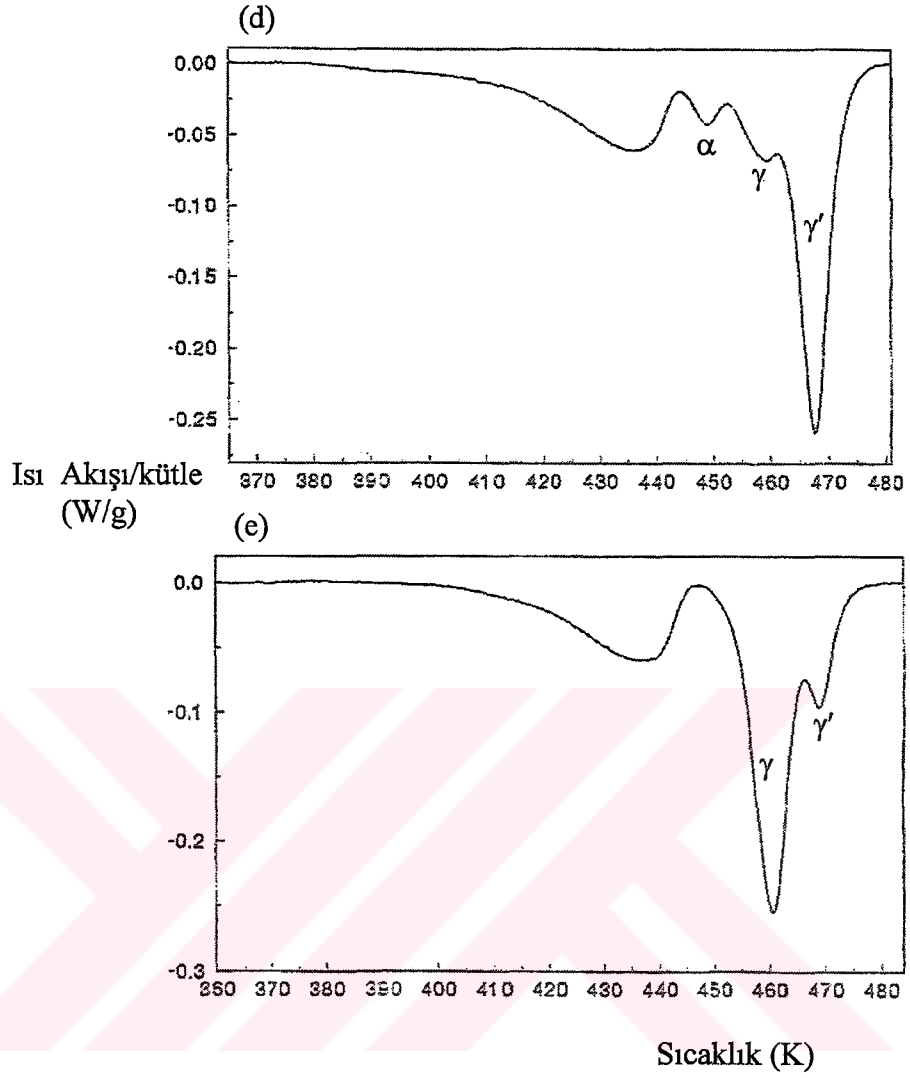
Şekil 5.7’de farklı sıcaklıklarda kristalize edilip oda sıcaklığına kadar soğutulan örneklerin DSC termogramları görülmektedir (Sajkiewicz 1999).

Şekil 5.7a, 429 K’nin altında kristalize olan örneğe ait pikin,  $\alpha$ -fazının erimesinden kaynaklandığını, Şekil 5.7b ise, 435 K’nin üzerinde kristalize olan örneğe ait pikin,  $\gamma$ -kristallerinin erimesinden kaynaklandığını göstermektedir. Kristalizasyon süresi ve sıcaklığının artmasına bağlı olarak, Şekil 5.7a,b ve c’de görüldüğü gibi  $\alpha$ -fazı azalmakta ve  $\gamma$  ile  $\gamma'$ -pikleri büyümektedir (Sajkiewicz 1999).

Şekil 5.7 ile verilen bu faz geçişleri, çalışmada kullanılan PVDF’nin hangi fazda olduğunun belirlenmesi açısından önemlidir.

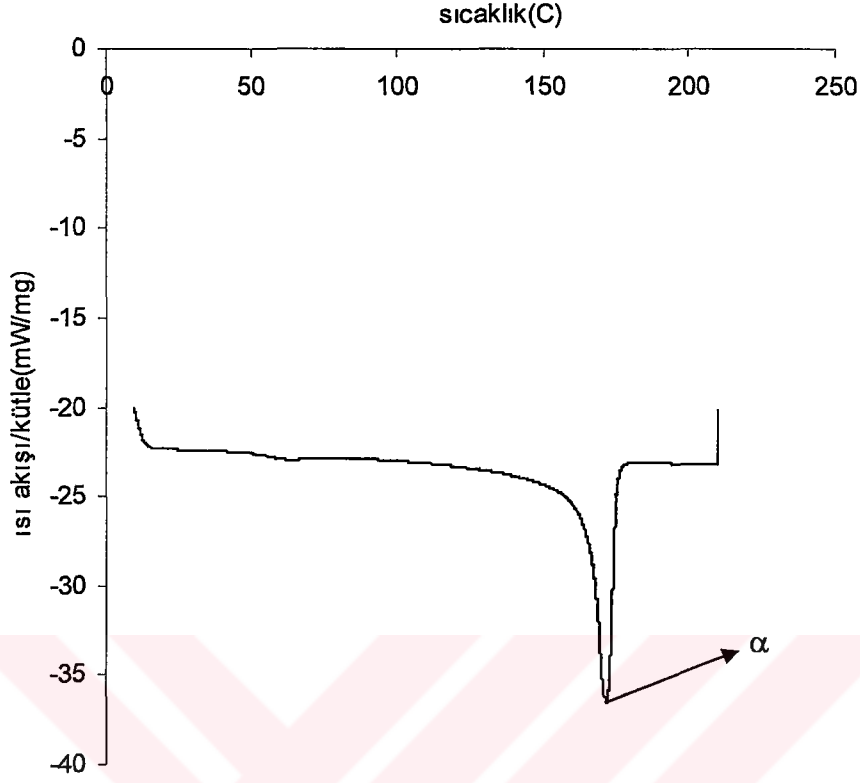






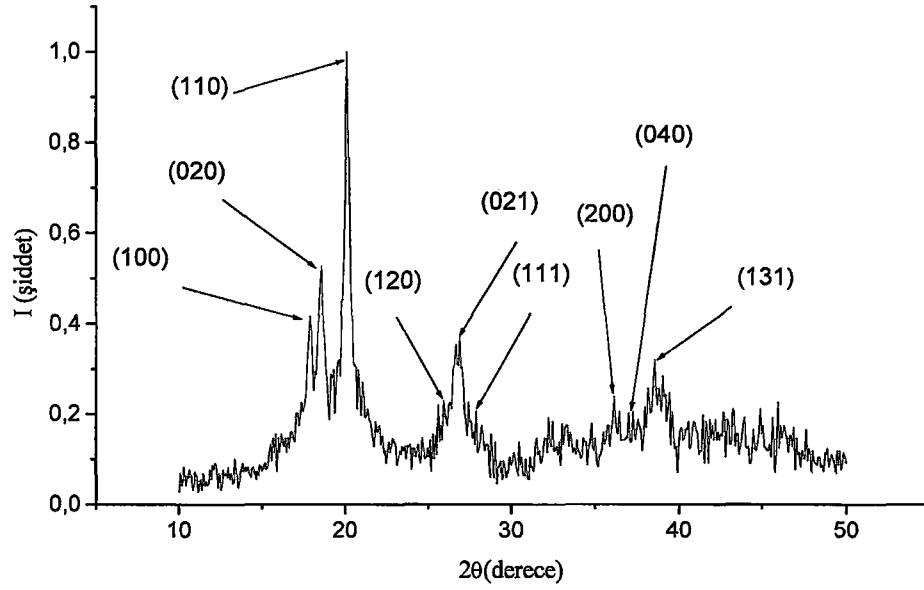
**Şekil 5. 7.** Farklı sıcaklıklarda kristalize edilip oda sıcaklığına kadar soğutulan PVDF örneklerinin DSC termogramları görülmektedir. a) T=428K b) T=437K c) T=433K d) T=434K e) T=435K. Isıtma oranı 5°C/dakika (Sajkiewicz 1999).

Şekil 5.8'de ise çalışmada kullanılan yönlendirilmemiş PVDF örneğinin DSC termogramı verilmektedir. Şekil 5.7 ile Şekil 5.8 karşılaştırılırsa, çalışmada kullanılan örneğin  $\alpha$ -fazında olduğu net olarak görülecektir. Çünkü DSC termogramında diğer fazlara ait hiçbir pik gözlenmemiştir.



**Şekil 5. 8 .** Yönlendirilmemiş PVDF örneğinin DSC termogramı (ısıtma oranı 10K/dakika).

Örneğin  $\alpha$ -fazında olduğunun bir diğer kanıtı da x-ışını kırınım ölçümlerinden görülebilir. Şekil 5.9'da ise yönlendirilmemiş bir PVDF örneğinin x-ışını kırınım ölçümü görülmektedir. Şekil 5.9'da bazı kırınım açılarında şiddet maksimumları gözlenmektedir.



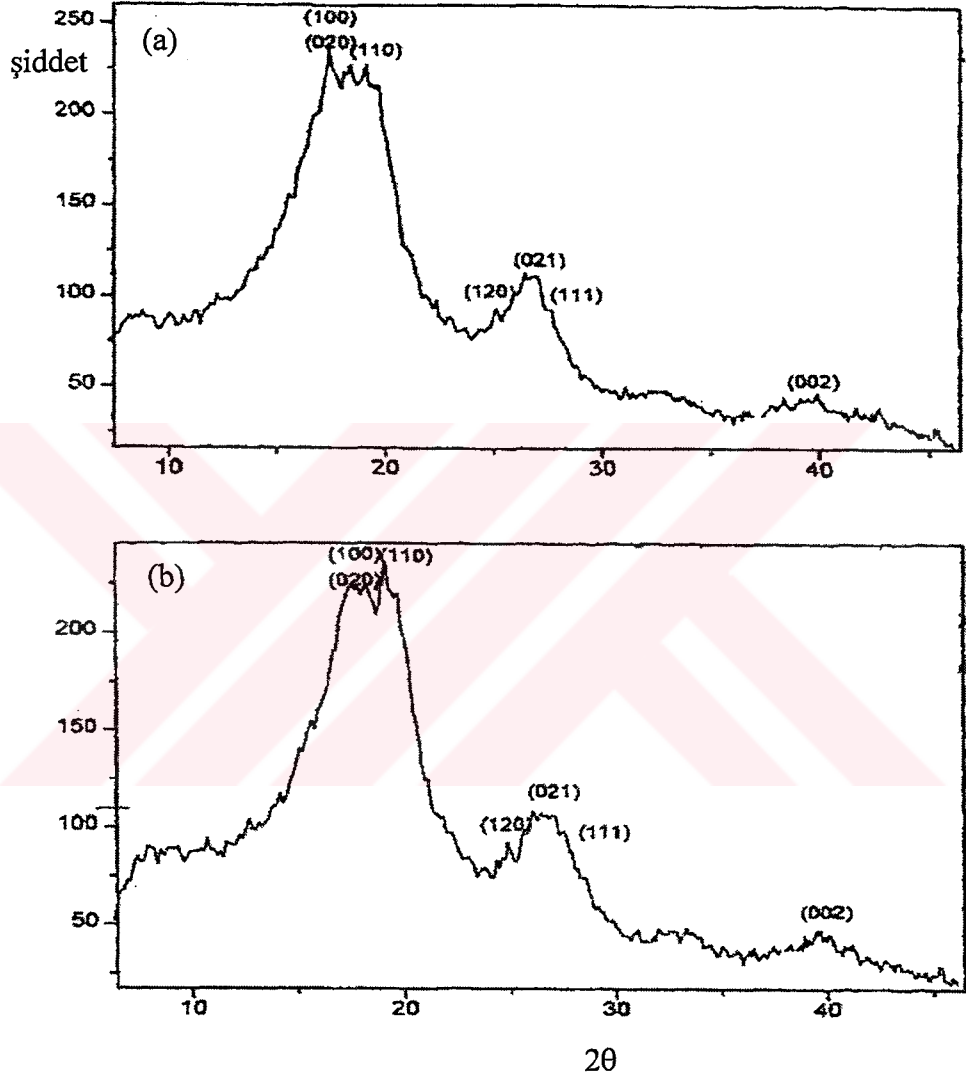
**Şekil 5. 9.** Yönlendirilmemiş PVDF'nin x-ışını kırınım ölçümü.

Tablo 5.2,  $\alpha$ -fazlı PVDF için bu yansımaların açılı değerlerini ve hangi düzlemlere ait olduklarını göstermektedir (Steinhart et al 2003).

**Tablo 5. 2.**  $\alpha$ -PVDF'nin yansıma değerleri (Steinhart et al 2003).

Yansıma Düzlemi	2 $\theta$
(100)	17.868
(020)	18.392
(110)	20.119
(120)	25.751
(021)	26.706
(111)	27.945
(121)	32.319
(130)	33.193
(200)	36.190
(040)	37.280
(131)	38.625

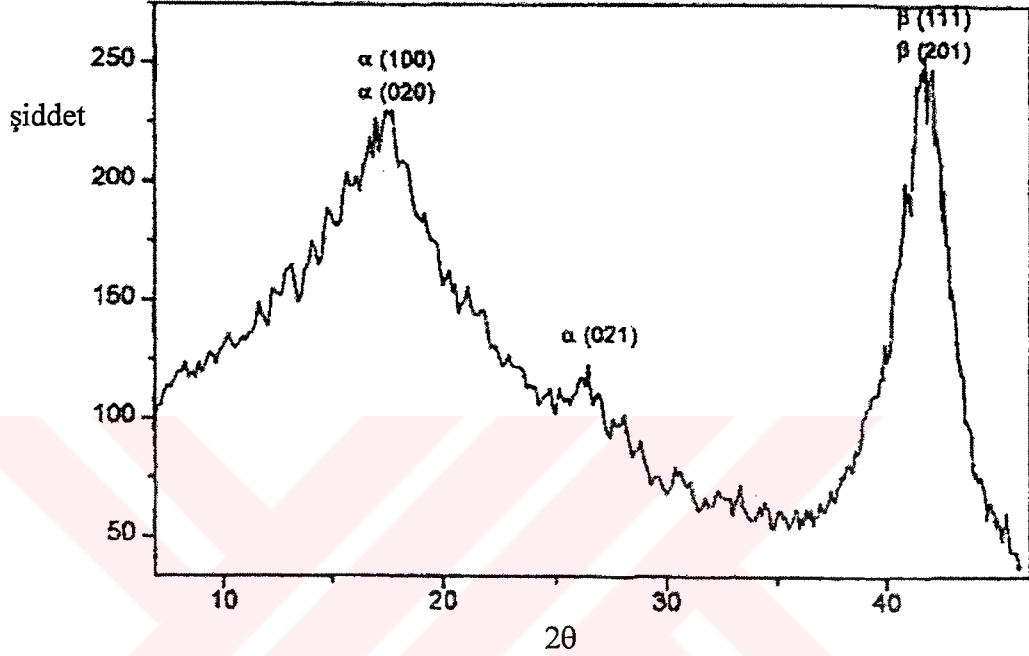
Şekil 5.9 ile verilen ölçüm sonuçları, Tablo 5.2 değerleri ve Şekil 5.10'da gösterilen literatür değerleriyle oldukça uyumludur.



**Şekil 5. 10.** Yönlendirilmemiş PVDF'nin x-ışını saçılım profili. a) Kynar örneği, b) Kureha örneği (Sajkiewicz et al 1999).

Şekil 5.9 ve Şekil 5.10 karşılaştırıldığında, aynı düzlemde meydana gelen saçılmaların açılı değerleri de birbirlerine oldukça yakındır. Şekil 5.10,  $\alpha$ -fazındaki örneklere aittir.

50 ve 145°C arasındaki yönlendirme işlemi sonucu, polar olmayan  $\alpha$ -fazının polar  $\beta$ -kristalitelerine geçişine yol açtığı görülmüştür.  $\beta$ -fazının (111) ve (201) düzlemlerinden yansması incelendiğinde,  $\beta$ -kristalitelerinin miktarı ve yönelmesinin çekme sıcaklığından etkilendiği görülmüştür (Sajkiewicz 1999).



**Şekil 5. 11.** 70°C’de Yönlendirilmiş Kureha örneği PVDF’nin x-ışını saçılım profili (Sajkiewicz 1999).

Yönlendirilmemiş PVDF örneklerinin x-ışını saçılım profilini gösteren Şekil 5.10’da sadece  $\alpha$ -kristallerinden yansımalar varken, polar  $\beta$ -kristallerinin izi gözükmemekteydi. Fakat Şekil 5.11’e bakıldığında,  $\alpha$ -fazındaki PVDF’nin yönlendirme sonucu  $\alpha \rightarrow \beta$  faz geçişine neden olduğu açıkça görülmektedir. Yaklaşık 40 derece civarında,  $\beta$ -kristalitelerinden yansımalar oldukça belirgindir (Sajkiewicz 1999). Bu veriler göz önüne alındığında, çalışmada kullanılan örneğin kesinlikle  $\alpha$ -fazında veya  $\alpha$ -fazının dominant olduğu söylenebilir.



## BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 6.1. Giriş

Katı polimerlerin en önemli özelliği, moleküler zincirlerin yönelmesi sonucu oluşan anizotropik davranıştır. Polimerlerde moleküler yönelme, polimerizasyon sırasında oluşabileceği gibi, genelde özel yönlendirme işlemleriyle gerçekleştirilir. Bu işlemlere örnek olarak, tek eksenli (uniaxially), iki eksenli (biaxially) ve rolling verilebilir.

Polimerler makroskobik anlamda izotropik fiziksel davranış gösterirler. Eğer, polimer kristalin yapıda ise, kristal lamel boyutlarına yakın boyutlarda inceleme yapıldığında anizotropi ile karşılaşılabilir. Ancak, yapı tümünden izotrop davranış gösterir. Amorf polimerler ise makroskobik anlamda tümüyle izotrop fiziksel özelliklere sahiptirler. Fakat, yönlendirildiklerinde anizotropik fiziksel davranış gösterirler. Yönlendirme sonucu oluşan bu davranış, bir polimer zincirinin kendi doğasında var olan anizotropinin, yapı üzerinde daha etkin olmasından kaynaklanır. Polimerlerde, anizotropik özellik gösteren fiziksel özelliklere örnek olarak elastik sertlik tensörleri, dielektrik tensörleri ve iletkenlik tensörleri verilebilir.

Kristalin polimerlerdeki anizotropi, kristalin bölgelerin anizotropluğundan ve kristalin bölgeler arasındaki amorf bölgelerin anizotropluğundan kaynaklanır (Ward 1971).

Polimerlerde diğer önemli bir özellik, viskoelastik davranışlardan kaynaklanan mekanik ve dielektrik relaksasyon geçişlerinin varlığıdır. Bu geçişlerin sayısı, oluşum sıcaklıkları ve frekans bağılıkları polimerin morfolojisine göre farklılıklar

gösterebilir. Özellikle kristalin polimerlerde, relaksasyon geçişleri oldukça ilginç davranışlar sergiler (Jenkins and Stannett 1983).

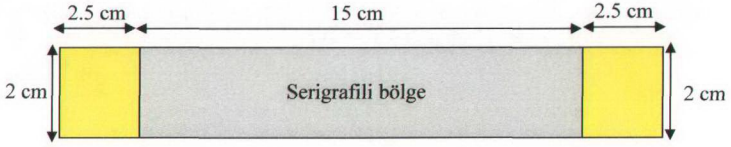
Yönelmiş polimerlerde, spesifik (serbest) hacmin yönelmeye bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Polimerlerde relaksasyon geçişlerinin, yönelme miktarına bağlı olarak nasıl etkileneceği önemli bir soru olarak ortada durmaktadır. Çünkü konuyla ilgili çalışmalar son derece sınırlıdır (Kakutani 1970, Callens et al 1976, Sajkiewicz et al 1999).

Bu sorudan yola çıkarak, morfolojisine bağlı olarak ilginç relaksasyon davranışı sergileyen PVDF, bu çalışma için özellikle seçilmiştir (Bkz. Bölüm 5). PVDF, teknolojik uygulamalarda, özellikle piezoelektrik özelliğinden ötürü ultrases elde etmek için transducer yapımında, güvenlik ekipmanlarında, boru ve valf yapımı gibi bir çok alanda kullanılan bir polimerdir.

Polimerde yönlendirme işlemi için araştırmacılar, çalıştıkları polimerin özelliklerine bağlı olarak, kendilerine özgü yönlendirme düzenekleri tasarlamışlardır (Güney 1989, Mourad et al 2004, Park et al 2004). Yönlendirme işleminde sıcaklık ve yönlendirme hızı önemlidir. Bu değişkenler yönlendirmeyi etkileyen en önemli parametrelerdir. Yönlendirme işleminde çekme hücresinin ısıtılması için farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler, örneği doğrudan ısıtma, sıcak hava üfleme ve bant (şerit) ısıtıcı kullanılması şeklinde verilebilir. Çekme hızı, çekme düzeneğini tahrik eden motorun devri ile ayarlanır (Güney 1989, Mourad et al 2004, Park et al 2004).

## **6.2. Yönlendirilmiş Örneklerin Hazırlanması**

Yönlendirme işlemlerinde, Goodfellow Cambridge Limited'den temin edilen 25cm×25cm×0.08cm boyutlarındaki PVDF tabakasından kesilerek hazırlanan çekme örnekleri kullanıldı. Yönlendirme işleminde kullanılacak olan çekme örneğinin boyutları Şekil 6.1'de görülmektedir.



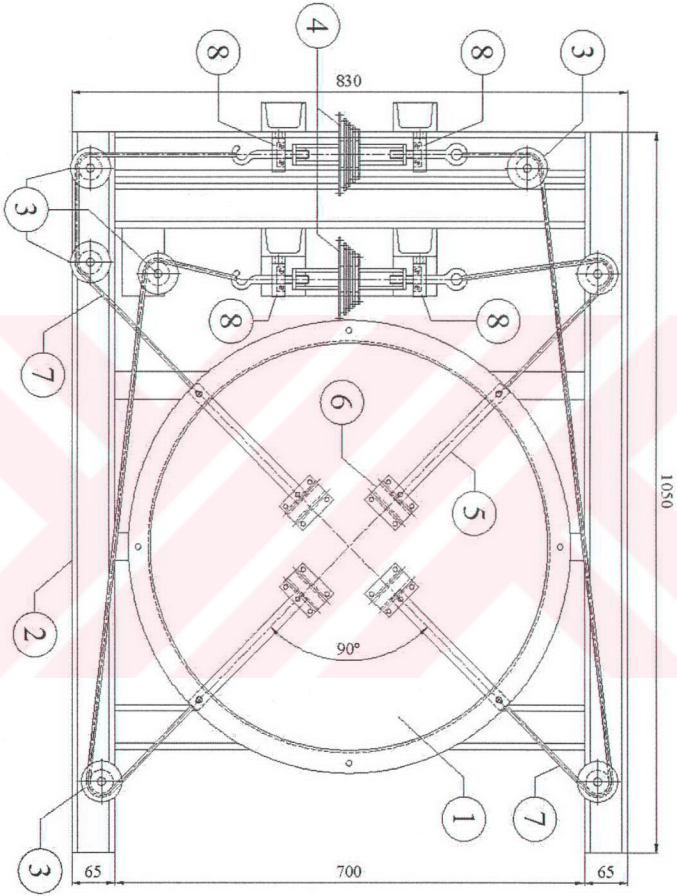
**Şekil 6. 1.** Yönlendirme için hazırlanan çekme örneğinin ölçüleri.

Çekme örneğinin uçlarında görülen sarı renkli kısımlar, çekme düzeneğindeki tutucuların içinde kalacak kısımlardır. 15cm ile belirtilen gri renkli orta bölge ise, malzeme üzerinde yönelmenin ve yönelme miktarının rahatça izlenebilmesi için, 1mm aralığında ızgara desenli bir serigrafik baskı ile ölçeklendirildi. Şekil 6.1'de verilen çekme örneğinin, yönlendirilmeden önceki serigrafik baskılı fotoğrafı ise Şekil 6.2'de görülmektedir.



**Şekil 6. 2.** Yönlendirilmemiş PVDF örneği.

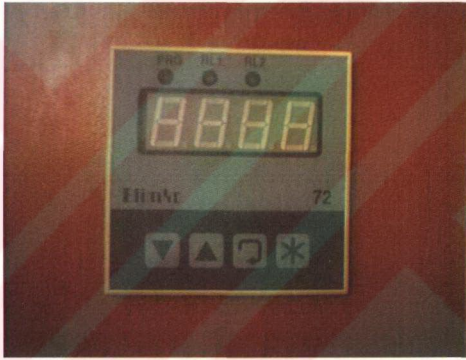
Çekme düzeneği, U demir profiller ile hazırlanmış 90cm×70cm boyutundaki bir altlık üzerine oturmaktadır. Bu altlığın üzerine de, 60cm iç çaplı ve 23cm yüksekliğinde bir fırın yerleştirilmiştir. Gerdirme sisteminin sağlıklı çalışabilmesi ve istenilen uzama oranlarına ulaşılabilmesi için, makaralar altlık üzerinde uygun yerlere monte edilmiştir (Şekil 6.3).



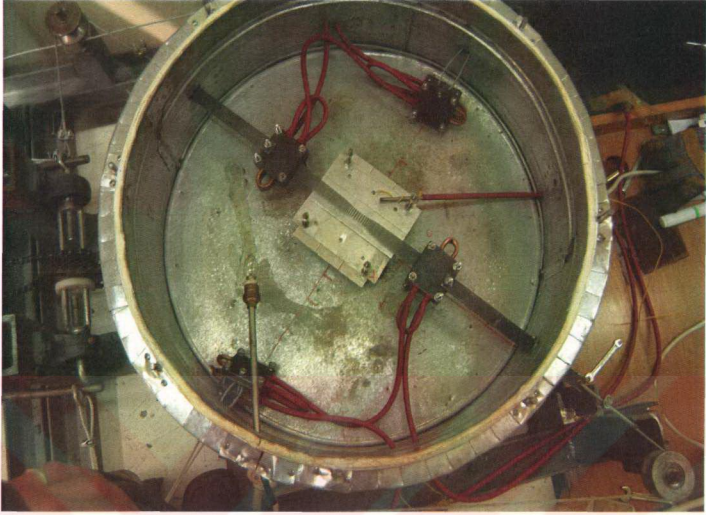
**Şekil 6. 3.** Çekme düzeneğinin teknik resmi, 1) Fırın, 2) Şase, 3) Makara, 4) Dişli takımı, 5) Lata ve Pabuç, 7) Halat, 8) Dişli yatağı, 9) Fırın kapağı.

Fırın, ayrı ayrı beslenen alt taban ve üst tabana yerleştirilmiş 60Ω'lık rezistansa sahiptir. Ayrıca, üst kapak alt tabandan ayrılabilir şekilde dizayn edilmiştir. Üst kapağın üzerinde, yönlendirme sırasında örneği gözlemek için ısıya dayanıklı cam kullanılarak bir gözleme penceresi oluşturulmuş ve çekme hücresinin içi aydınlatılmıştır.

Çekme hücresinin tüm dış yüzeyi özel taş yünü ile izole edildi. Çekme hücresinin sıcaklığı bir sıcaklık kontrol aleti (Elimko 72) ile kontrol edildi (Şekil 6.4). Örnek çekilirken, çekme hücresi sıcaklığındaki maksimum dalgalanma,  $\pm 1$  °C düzeyinde tutuldu.

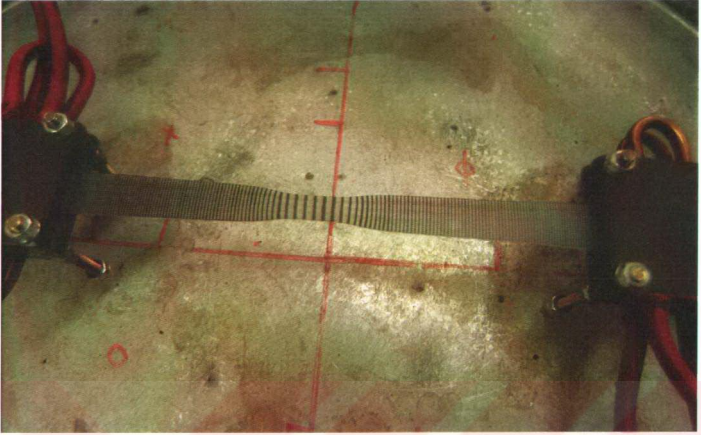


**Şekil 6. 4.** Sıcaklık kontrol cihazı.

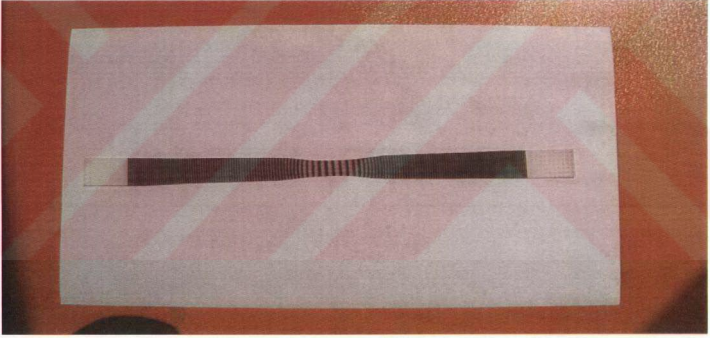


**Şekil 6. 5.** Çekme düzeneğinin üstten görünümü.

Hazırlanan çekme örnekleri daha sonra örnek tutucularına bağlandı (Şekil 6.5). İlk çekme deneylerinde örnek tutucularının metal olmalarından ötürü aşırı ısınarak, örneklerin örnek tutucularından çıkmasına ve kopmasına neden oldu. Bunu önlemek için, örnek tutucuları içinde su dolaşımını sağlayacak özel kanallar yaptırıldı. Isıya dayanıklı hortum kullanılarak örnek tutucuları su ile soğutuldu. Çekme sisteminin bu şekliyle de çok sayıda deneyler yapıldı. Örnek üzerinde sıcaklık gradyanının oluşmasından ötürü bazı çekme örneklerinde, büyük uzama oranlarına ulaşmadan akma veya kopmalar gözlemlendi. Bu sorunu aşmak için çekme örneği, birbirine paralel alüminyum plakalar arasına yerleştirildi. Böylece çekme örneği üzerindeki sıcaklık gradyanı minimuma indirildi. 140°C'den başlayarak ve 5'er °C arttırılan sıcaklıklarda çekme deneyleri yapıldı. Bu deneylerin sonunda 155°C, çekme sıcaklığı olarak belirlendi. Çekme işlemleri, 0.00516 mm/s sabit hızda yapıldı. Şekil 6.6'da yönlendirilen çekme örneğine ait bir fotoğraf görülmektedir.



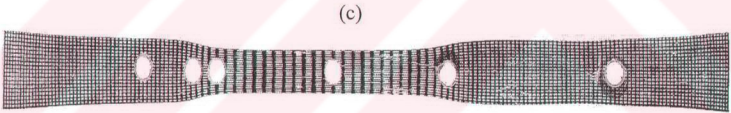
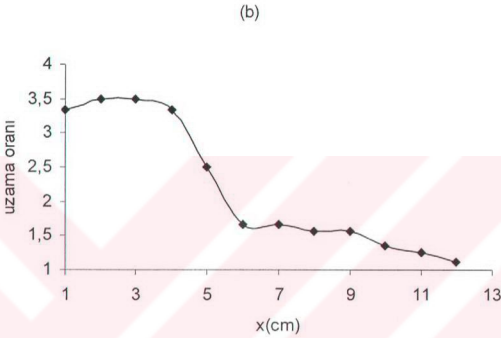
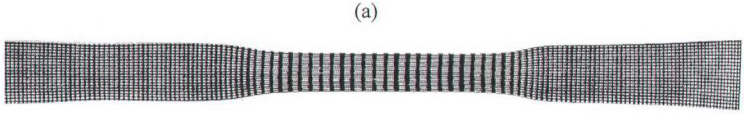
(a)



(b)

**Şekil 6. 6.** Yönlendirilmiş çekme örneği. (a) Fırın içinde örnek tutuculara bağlı halde, (b) Örnek tutuculardan sökülmüş örnek.

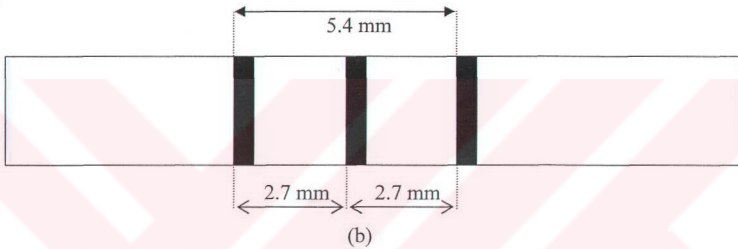
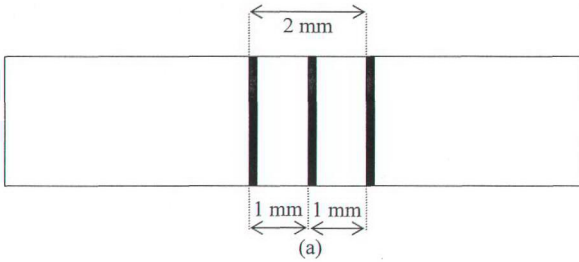
Çekilmiş örneklerde uzama oranları merkezde en büyük, merkez dışına doğru çıktıkça, merkeze göre simetrik bir şekilde azalmaktadır (Şekil 6.7a). Çekme oranının yerel değişimi, Şekil 6.7b'de görülmektedir. Böylece, bir tek çekme örneğinden farklı uzama oranlarına sahip örnekler elde edilebilmiştir.



**Şekil 6. 7.** a)Yönlendirilmiş çekme örneği, b) Uzama oranlarının yerel değişimi, c) 6 mm çapında örnekler çıkartılmış çekme örneği.

Yönlendirilmiş örneğin uzama oranı, serigrafik çizgiler arasındaki uzaklığın çekme öncesi uzaklığına oranlanmasıyla belirlendi. Serigrafik çizgiler arasındaki uzaklıkların ölçümü, dijital kumpas ve büyüteçli mikrometre kullanılarak yapıldı. Bu işlemler yapılırken, serigrafik baskıdaki çizgi kalınlıklarının genişlemesi elimine edildi (Şekil 6.8).





**Şekil 6. 8.** a) Yönlendirilmemiş çekme örneği b) Yönlendirilmiş çekme örneği.

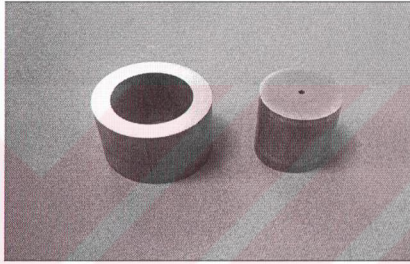
Şekil 6.8, yönlendirilen çekme örneğine ait uzama oranının nasıl belirlendiğini göstermektedir. Dikkat edilirse, örneklerin bir kaç serigrafik çizgi içerisinde çıkartıldığı görülmektedir. Bunun bir nedeni, çıkartılacak örnekteki uzama oranının mümkün olduğunca homojen olmasının istenmesi, diğer bir neden ise, zaten tek başına iki serigrafik çizgi arasının 6 mm olduğu bir bölgenin elde edilememiş olmasıdır (yani uzama oranı 6 olan bir bölgenin olmaması).

Şekil 6.8 incelendiğinde, 2 mm uzunluğundaki bölgenin yönlendirme sonucu 5.4 mm'ye çıktığı görülmektedir. Buna göre, bu bölgeden çıkarılan örneğin uzama oranı ( $\lambda$ ), son durumdaki boyun ilk durumdaki boya oranı ile elde edilir. Örneğin,

Şekil 6.8'de verilen değerler baz alındığında uzama oranı 
$$\lambda = \frac{L_{\text{son}}}{L_{\text{ilk}}} = \frac{5.4}{2} = 2.7$$

olacaktır.

Bir çekme örneğinden farklı uzama oranlarına sahip maksimum sayıda örnek elde edilmeye çalışıldı (dielektrik özelliklerin tekrarlanabilirliğini göstermek için). Çekme örneğinin merkezine göre simetrik olarak, birbirine yakın çekme oranlarına sahip örnekler elde edilmeye çalışıldı. Elde edilen örneklerin alt ve üst yüzeyleri, Şekil 6.9'da görülen özel bir adaptör ve su zımparası kullanılarak paralel hale getirildi. Çap boyunca paralelsizlik  $\pm 0.003$  mm düzeyine kadar indirildi (0.001 mm duyarlılığında dijital bir mikrometre kullanılarak, örneklerin birkaç farklı noktasından kalınlık ölçümleri yapıldı).



Şekil 6. 9. Yüzey paralellığı sağlamak için kullanılan aşındırma adaptörleri.

Çalışmada esas alınacak yönlendirilmiş örneklere ait uzama oranları Tablo 6.1'de verilmektedir. Burada örnekler harfler ile etiketlenmiştir. Her bir harfin yanındaki sayı ise, o örneğe ait uzama oranını göstermektedir.

Tablo 6. 1. Yönlendirilen çekme örnekleri ve yönlendirme koşulları.

Örnek-Uzama oranı	Ortam	Çekme hızı (mm/s)	Çekme sıcaklığı (°C)	Çekme süresi (dakika)
A-1.5	Kuru hava	0.00516	155	40
A-1.95	Kuru hava	0.00516	155	40
E-2.7	Kuru hava	0.00516	155	40
B-1.46	Kuru hava	0.00516	155	70
B-1.93	Kuru hava	0.00516	155	70
B-2.5	Kuru hava	0.00516	155	70

### 6.3. Yönlendirilmiş Örneklerde X-ışını Kırınım Deneyleri

#### 6.3.1. Giriş

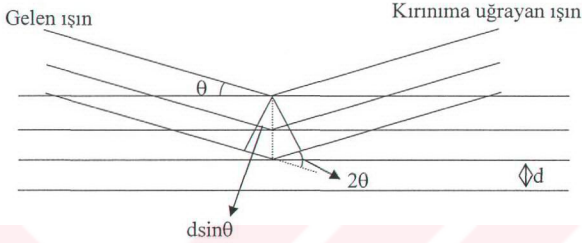
Polimerik malzemelerin davranışları, büyük ölçüde morfolojik yapılarına bağlıdır (kristalin kesir, amorf kesir ve yönelme gibi). Özellikle kristalinlik, polimerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Örneğin, elastik sertlik sabitleri, optik özellikleri, dielektrik sabitleri, elektromanyetik radyasyona karşı dayanımları polimerlerin kristalin oranına şiddetle bağlıdır. Bu nedenle, polimerin kristalin oranının bilinmesi oldukça önemlidir (Ward 1971, Spruiel and Clark 1980, Basan 2001).

Polimerlerin kristal yapılarının aydınlatılması ve kristal yüzdelere belirlenmesi için optik ve elektron mikroskopisi, elektron ve nötron saçılması, NMR, IR ve X-ışını kırınımı gibi bir çok yöntem kullanılır. Bu yöntemlerin, kristalinlik oranıyla ilgili yaklaşık olarak aynı bilgileri verdikleri görülmüştür. Ancak, deneylerin pratikliği bakımından en uygun ve kolay olanı x-ışını kırınım yöntemidir. X-ışını kırınımı ile polimerlerin kristalin oranının belirlenmesi, polimer örneğinde bulunan kristal ve amorf bölgelerin farklı şiddette x-ışını kırınımı göstermesine dayanır (Fava 1980, Spruiel and Clark 1980, Basan 2001).

Bir kristal, atomların üç boyutta düzenli bir şekilde sıralanmasından meydana gelir. Bir kristalden kırınım olayının basit bir açıklaması, W.L. Bragg tarafından yapıldı. Gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlemlerden yansımalarının, bir düzlem aynada olduğu gibi (yani, yansıma açısı geliş açısına eşittir) kabul edilir. Kırınım olayı Şekil 6.10'da olduğu gibi, farklı düzlemlerden yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur.

Paralel düzlemler,  $d$  aralıklarla sıralanmaktadır. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d \sin\theta$  olur ve  $\theta$ , geliş açısıdır. Yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farklarının, dalga boyunun tam katları olması gerekir. Yani,  $2d \sin\theta = n\lambda$  olur. Bu, Bragg yasasıdır ve  $n$ , bir

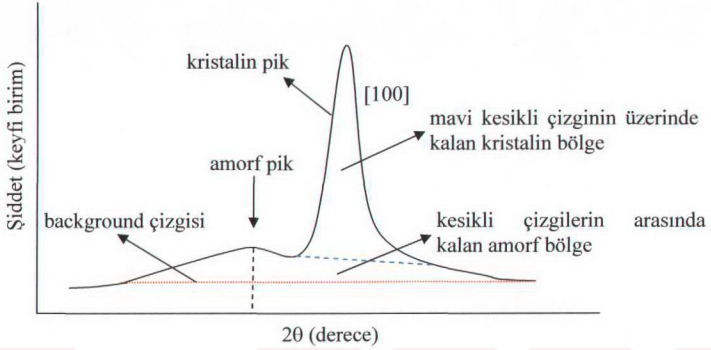
tamsayıdır. Bragg yansımasının gerçekleşebilmesi için  $\lambda \leq 2d$  olması gerekir. Görünen ışık kullanılmasının nedeni budur (Kittel 1986).



**Şekil 6. 10.** Bragg kırınım yasasının temsili gösterimi. Ardışık ışınlar arasındaki yol farkı  $2d \sin \theta$ 'dir (Kittel 1986).

Çalışmada, yönlendirmenin PVDF'nin kristalin oranına etkisi, x-ışını kırınım desenlerinden yararlanarak incelenmiştir. Literatürde, bu tür araştırmalar için çok sayıda çalışma yapılmıştır (Spruiel and Clark 1980, Basan 2001, Purdue University 2004). Genelde yöntem, kristalin ve amorf pik alanlarının kullanılmasına dayanmaktadır.

Pik ayırma yöntemi (peak resolution method) olarak adlandırılan bu yöntemdeki temel ilke, kristalin veya amorf pik alanlarının ayrı ayrı belirlenmesidir. Fakat, bazı araştırmacılar pik alanlarının hesaplanmasında farklı yöntemler izlemiştir. Hermans ve Weidenger, polioksimetilen'de amorf ve kristalin bölgeleri Şekil 6.11'de gördüğü gibi ayırmışlardır (Spruiel and Clark 1980).



**Şekil 6. 11.** Polioksümetilen'nin kristalin ve amorf kısımlara çözülmesi (Spruiell and Clark 1980).

Burada [100] pikinin tepesinden yaklaşık  $2^\circ$  aşağıda bulunan amorf pikin merkezinden düşey çizgi çekilmiştir. Daha sonra, amorf pikin tepesinden bir teğet çizilmiştir (mavi çizgiyle gösterilmiştir). Son olarak,  $2\theta$  eksenine kırmızı çizgiyle gösterilen bir paralel doğru (background) çizilir ve çok yüksek duyarlılıkta olmasa da alanlar hesaplanır. Mavi çizginin üzerinde kalan bölgenin alanı kristalin kesrin alanını, mavi çizgi ile kırmızı çizgi arasında kalan bölgenin alanı ise amorf kesrin alanını verir. Buna göre kristalinite  $X_k$  aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir;

$$X_k = \frac{A_k}{A_k + KA_a} \quad 6.1$$

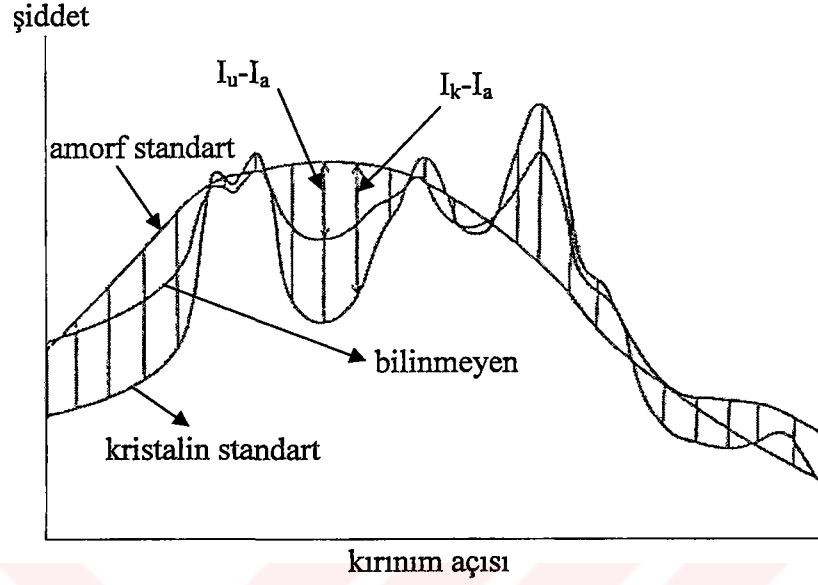
Burada,  $A_k$  kristalin kesrin alanı ve  $A_a$  ise amorf kesrin alanıdır. Karşılaştırma için K sabiti 1 alınabilir (K=1 alınması ile Şekil 6.11'de görülen amorf bölgenin hiç kristalin kesir içermediği, yani %100 amorf olduğu kabul edilmektedir) veya ortalama bir değer kullanılabilir.

K sabitinin duyarlı bir şekilde belirlenebilmesi için, amorf bölgelerin ve kristalitelerin spesifik hacimlerinin doğru değerlendirilmesi gereklidir. Bu spesifik hacimlerin belirlenmesi bir yoğunluk gradient tüp ile mümkündür. Bu cihaz ile amorf ve kristalin bölgelerin spesifik hacimleri hesaplanabilmektedir. Kristalin ve amorf bölgelerin spesifik hacimleriyle ilişkili olan mutlak kristalinite  $X_{abs}$ ,

$$X_{abs} = \frac{V_{amorf} - V_x}{V_{amorf} - V_{kristalin}} (\times 100) \quad 6.2$$

şeklinde ifade edilir. Böylece, Denklem 6.1 ve Denklem 6.2'nin birlikte kullanılması ile K sabiti duyarlı bir şekilde belirlenebilir. Şekil 6.11 ile verilen polioksümetilen taramasında,  $0.622 \text{ cm}^3/\text{g}$  kristalin ve  $0.825 \text{ cm}^3/\text{g}$  amorf spesifik hacim değerleri için hesaplama yapıldığında, K sabiti için 0.56 bulunmuştur (Spruiell and Clark 1980).

PET gibi birkaç güçlü yansımaya sahip polimerlerde kristalin ve amorf bölgeleri çözümlenmek oldukça zordur (Şekil 6.12). Bu nedenle üç ayrı x-ışını taraması yapılır. Bu taramalarda, kristalinitesi belirlenecek örneğe ait x-ışını kırınım deseni, çok düşük ve çok yüksek kristaliniteli örneklerin x-ışını kırınım desenleriyle karşılaştırılarak bir değerlendirme yapılır (Spruiell and Clark 1980).



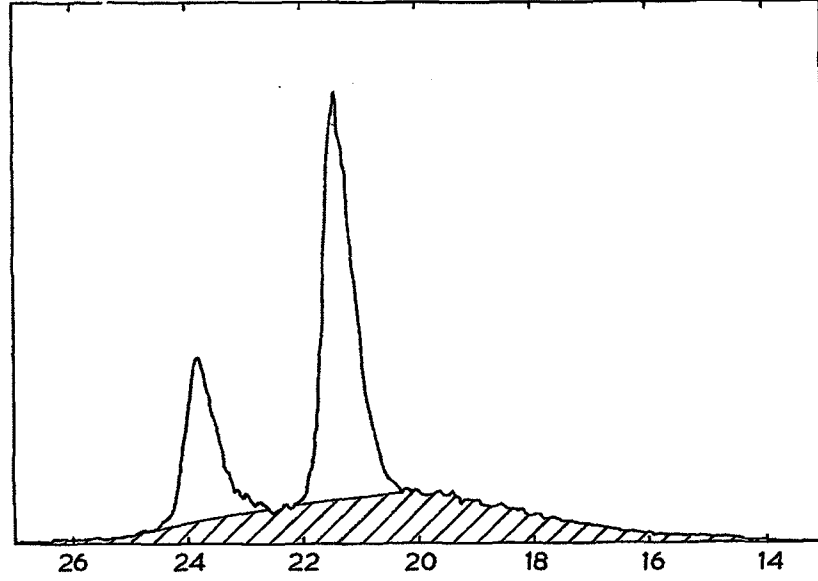
**Şekil 6. 12.** PET'in kristalinitesinin belirlenmesinde gerekli olan üç örneğe ait kırınım desenleri (Spruiell and Clark 1980).

X-ışını taramalarının üçü de, aynı açılarda ve aynı tarama hızlarında yapılır. Daha sonra aynı grafik üzerinde çizilmiş olan (Şekil 6.12) kırınım desenlerinden,  $(I_u - I_a)$  ve  $(I_k - I_a)$  şiddet farklarından bir integral kristalinite dizini,

$$X = \frac{\sum (I_u - I_a)}{\sum (I_k - I_a)} (\times 100) \quad 6.3$$

hesaplanabilir. Burada  $I_u$ ,  $I_k$  ve  $I_a$ , belirli bir kırınım açısı için sırasıyla, incelenen örneğe, yüksek kristalinetli örneğe ve düşük kristaliniteli örneğe ait şiddet değerleridir. Referans taramalarına dayanan bu yöntemde, referans örnekleri için  $X=0$  ve  $X=1$  şeklinde tanımlanmaktadır. Bir başka ifadeyle,  $X=0$ , %0 kristaliniteyi ve  $X=1$  ise %100 kristaliniteyi göstermektedir (Spruiell and Clark 1980).

Az sayıda kırınım piki veren orta yoğunluklu PE gibi polimerlerin kristalin kesrin hesaplanmasında kullanılan diğer bir yöntem ise Şekil 6.13'de verilmektedir (Purdue University 2004).



**Şekil 6. 13.** Orta-yoğunluklu PE'nin 2θ-Şiddet değişimi (Purdue University 2004).

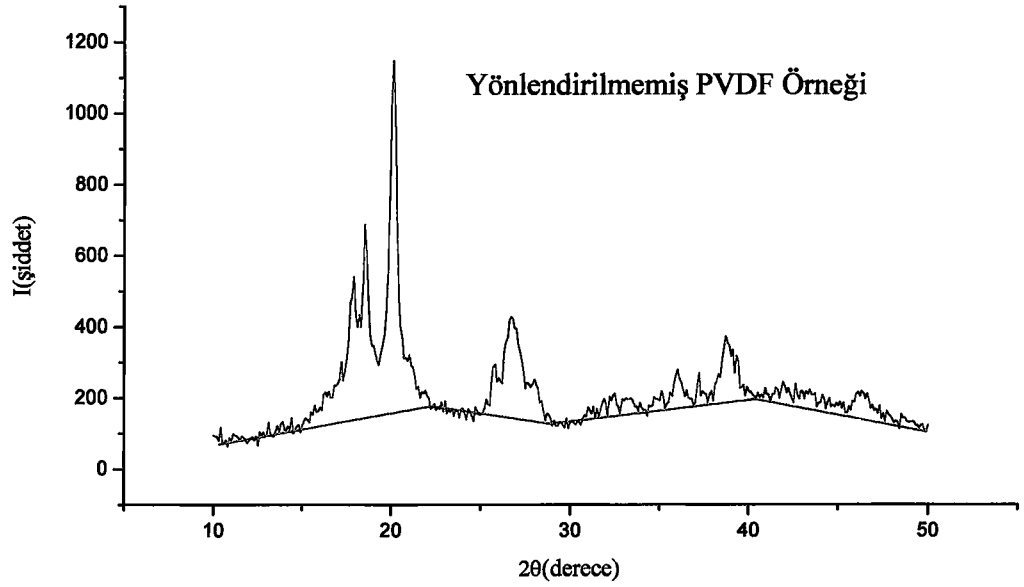
Bu yöntemin Şekil 6.11'de verilen yöntemden tek farkı, keskin piklerin altında kalan kısmın tümüyle amorf olduğunun kabul edilmesidir. Kristalinite oranı belirlenirken kristalin kesrin alanı yine tüm alana oranlanmaktadır.

$$X_k = \frac{A_k}{A_k + A_a} \quad 6.4$$

Tez çalışmasında ise bu yöntem kullanılarak Denklem 6.4 ile kristalin oranı hesaplandı.

Yönlendirilmemiş PVDF'nin, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yaptırılan x-ışını kırınım ölçüm sonucu Şekil 6.14'de verilmektedir. Bu yöntemde, kesikli çizginin altında kalan alanın amorf kesre, üzerinde kalan alanın ise kristalin kesre ait olduğu kabul edildi.





**Şekil 6. 14.** Yönlendirilmemiş PVDF örneğine ait x-ışını spektrumu.

Her bir örneğe ait x-ışını kırınımı ölçüm koşulları Tablo 6.2’de verilmektedir. Ölçümler 10 ile 50 derece arasında, Cu-K-ALPHA ışınını kullanılarak yapıldı.

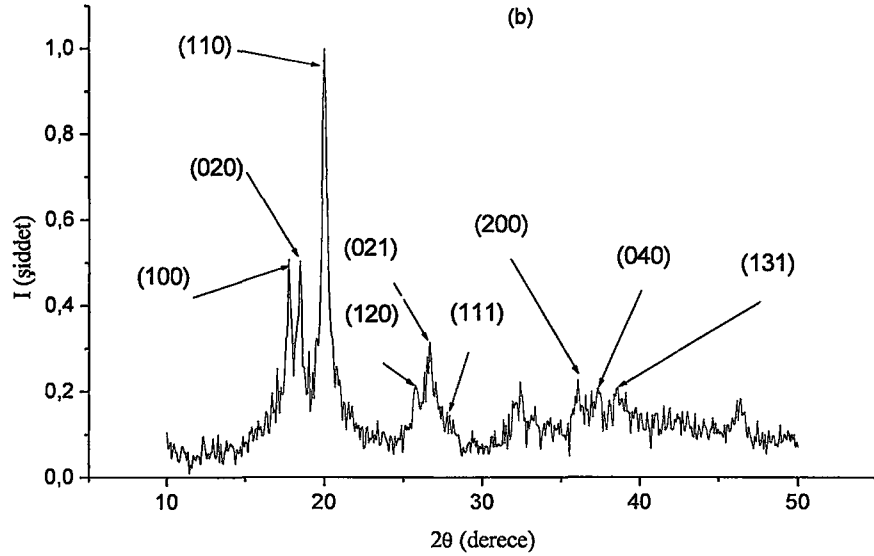
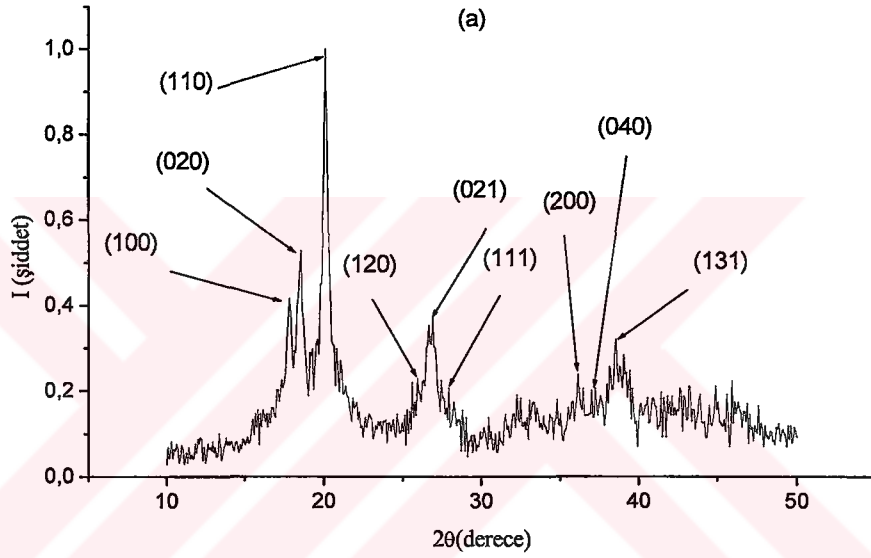
**Tablo 6. 2.** Örneklerin x-ışını ölçüm koşulları.

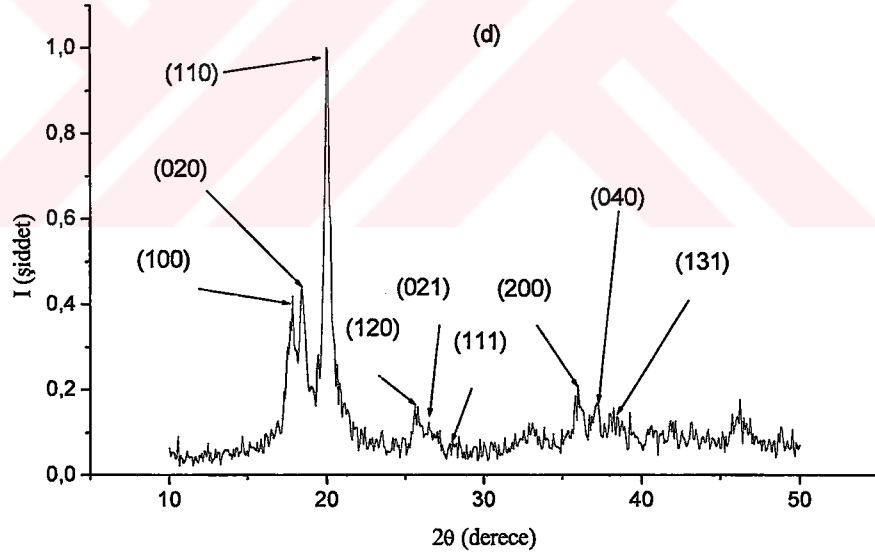
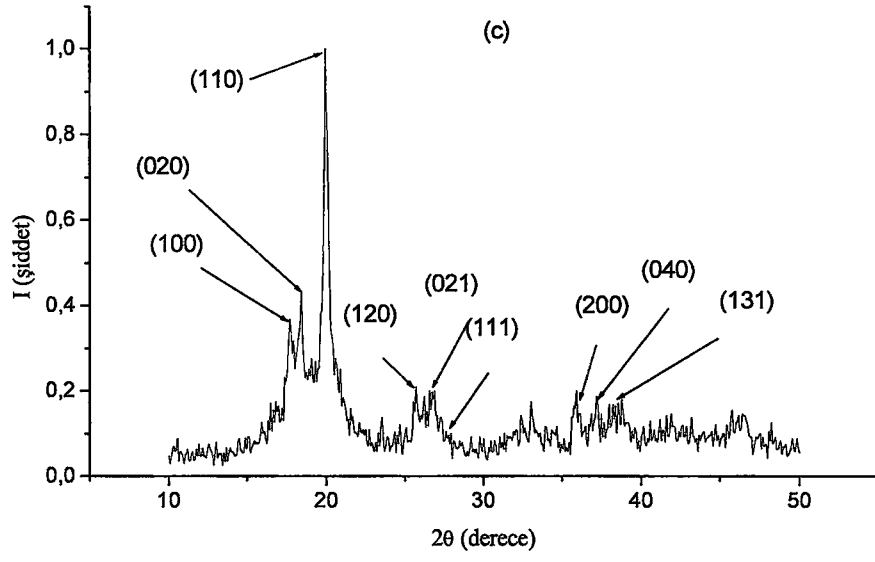
Örnek-Uzama oranı	Tarama Hızı (derece/dakika)	Tarama adımı (derece)
A-1	2	0.08
A-1.5	2	0.08
A-1.95	2	0.08
A-2.7	2	0.08
B-1	2	0.08
B-1.46	2	0.08
B-1.93	2	0.08
B-2.5	2	0.08

Alan hesaplamaları ise Origin 6.1 programı kullanılarak yapıldı.

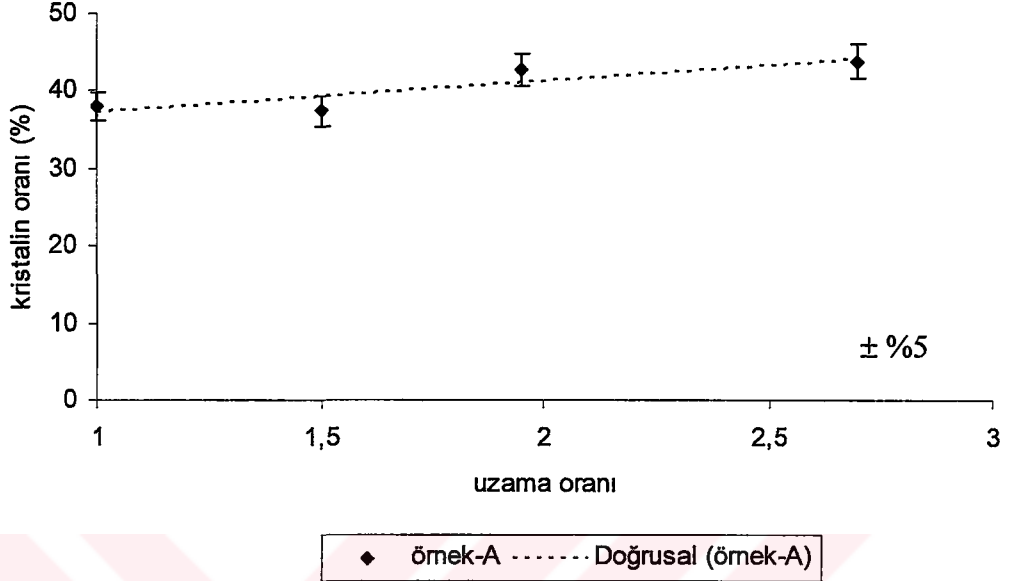
### 6.3.2. Yönlendirilen örneklerin x-ışını kırınım desenleri

A ve B örnekleri için x-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen kırınım desenleri, her uzama oranı için aşağıda ayrı ayrı gösterilmiştir. A örneklerine ait x-ışını kırınım desenleri, Şekil 6.15’de ve yine A örnekleri için uzama oranına bağlı % kristalinite oranı değişimi ise Şekil 6.16’da verilmektedir. Şekil 6.15 ve Şekil 6.17’de sırasıyla, A ve B örneklere ait kırınım desenlerinde görülen bazı piklerin, hangi düzlemlere ait oldukları da gösterilmektedir (Steinhart and et al. 2003).



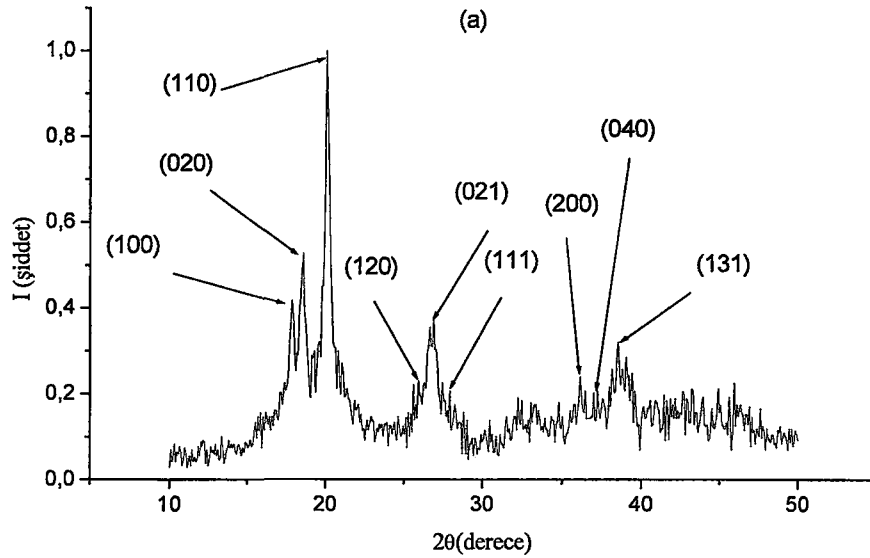


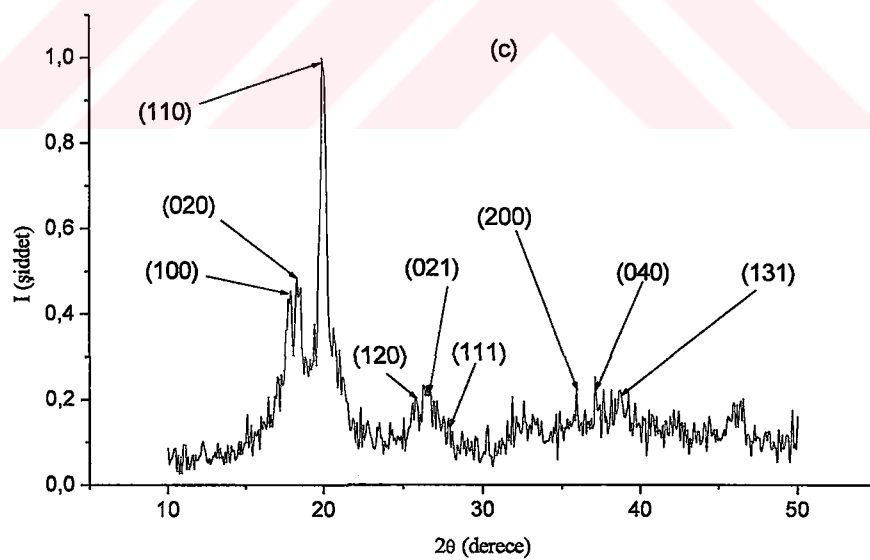
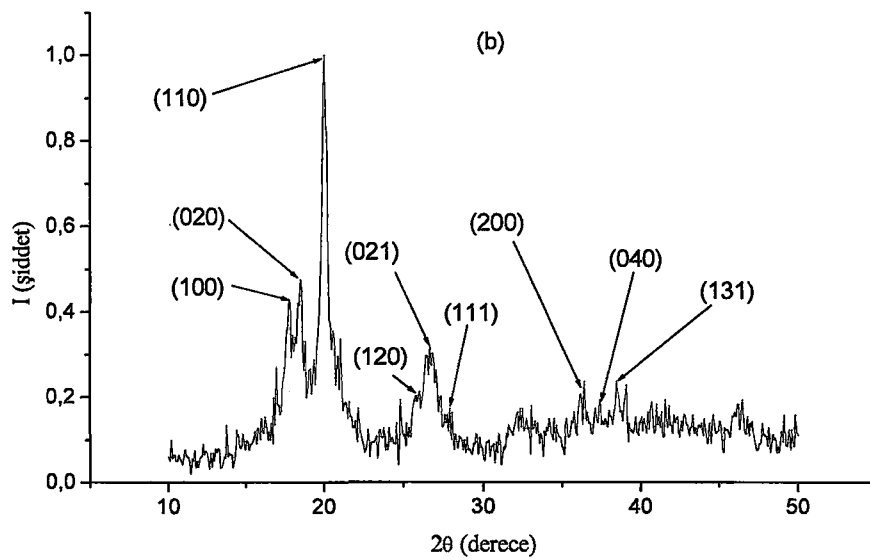
**Şekil 6. 15.** A örneklerine ait  $2\theta$ -şiddet değişimleri, a)  $\lambda=1$ , b)  $\lambda=1.5$ , c)  $\lambda=1.95$ , d)  $\lambda=2.7$

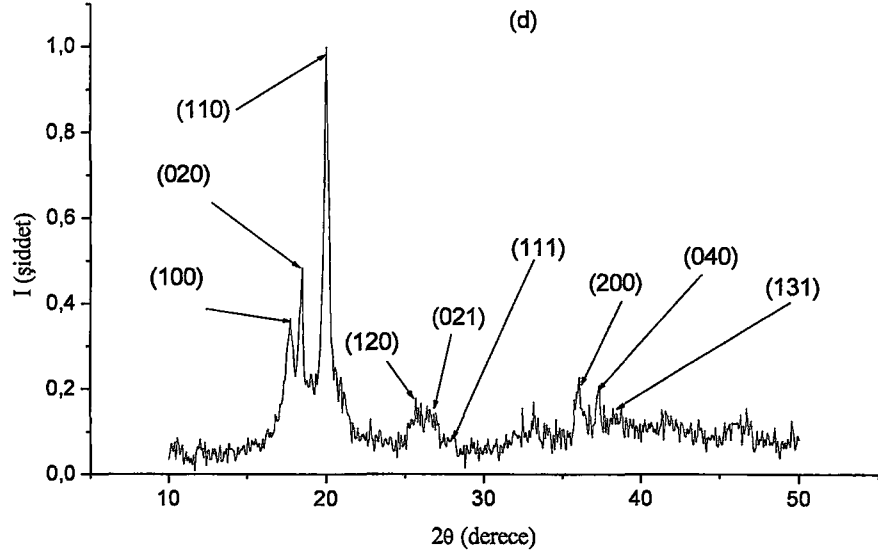


Şekil 6. 16. A örnekleri için, kristalinite oranının uzama oranına bağlı değişimi.

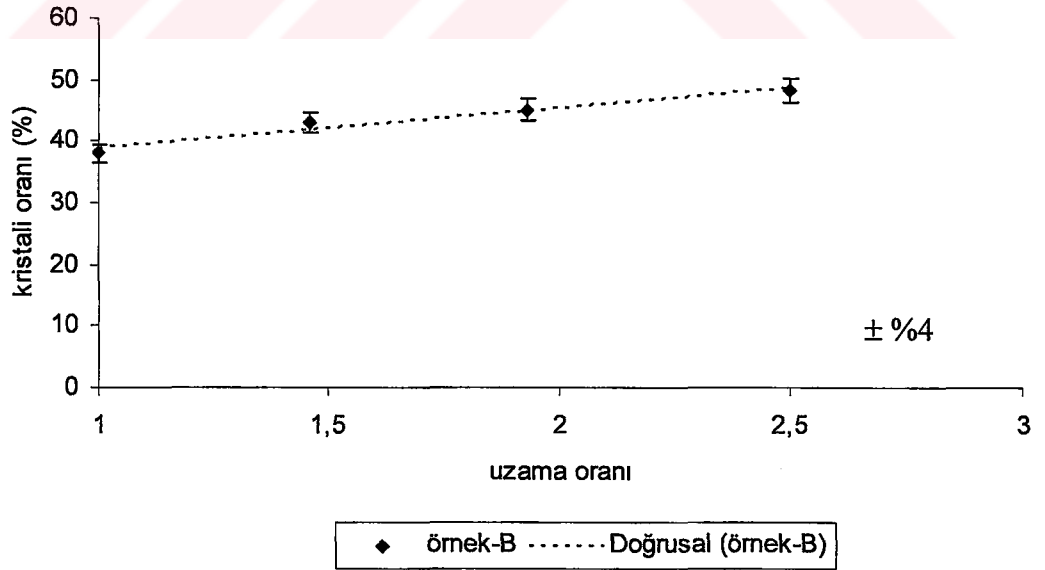
B örneklerine ait x-ışını kırınım desenleri, Şekil 6.17’de ve yine B örnekleri için, uzama oranına bağlı % kristalinite oranı değişimi ise Şekil 6.18’de verilmektedir.







Şekil 6. 17. B örneklerine ait  $2\theta$ -şiddet değişimleri, a)  $\lambda=1$ , b)  $\lambda=1.46$ , c)  $\lambda=1.93$ , d)  $\lambda=2.5$



Şekil 6. 18. B örnekleri için, kristalinite oranının uzama oranına bağlı değişimi.

Böylece, çalışmada esas alınan tüm örnekler için elde edilen kristalin kesre ait oranlar Tablo 6.3'te görülmektedir.

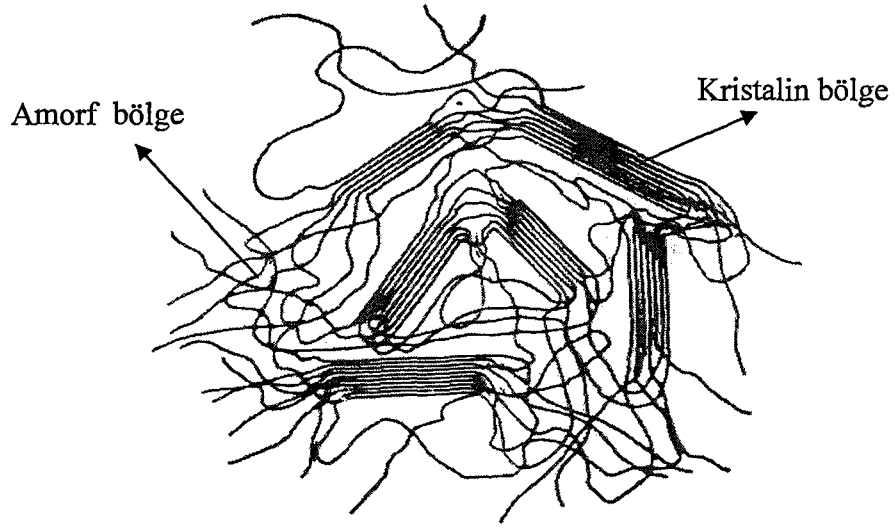
**Tablo 6. 3.** Örneklerin kristalin kesir oranları.

Örnek-Uzama oranı	Kristalin Oranı (%)
A-1	38.02 ± 2.69
A-1.5	37.37 ± 2.65
A-1.95	42.72 ± 3.03
A-2.7	43.78 ± 3.1
B-1	38.02 ± 2.69
B-1.46	43.02 ± 3.05
B-1.93	45.07 ± 3.19
B-2.5	48.14 ± 3.41

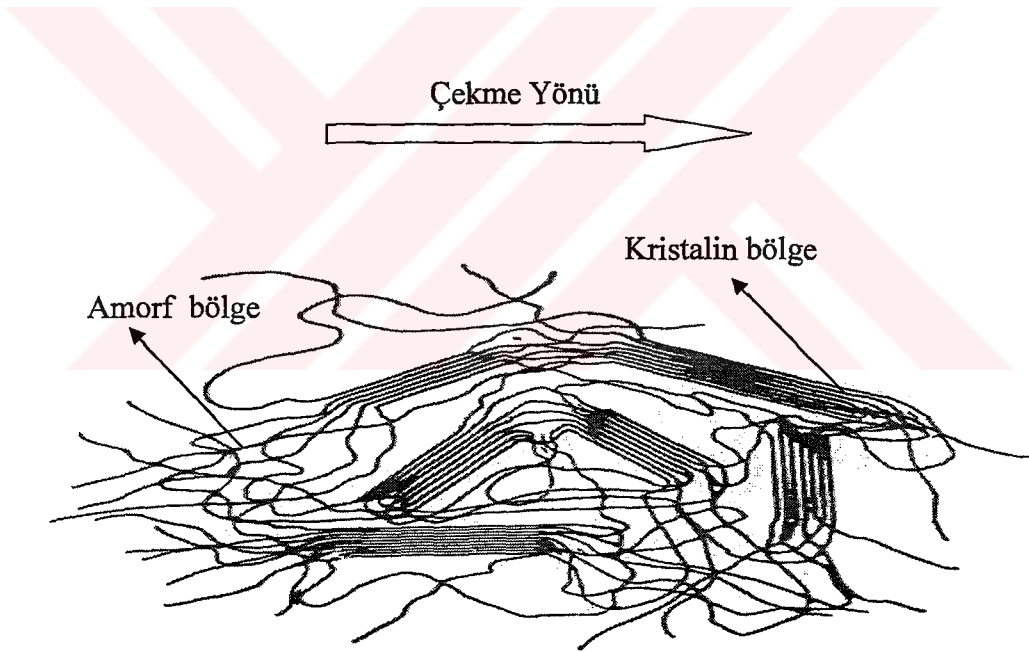
PVDF'nin, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde çekerek yönlendirilmesi ile  $\alpha$ -kristalin fazından piezoelektrik özellik gösteren  $\beta$ -fazına geçtiği bilinmektedir. Ancak bu yönlendirmede, ince filmler kullanılmakta ve yönlendirme işlemi daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 90 °C) yapılmaktadır (Sajkiewicz et al 1999).

Çalışmada kullanılan yönlendirilmiş örneklerin x-ışını kırınım deseni incelendiğinde, yönlendirilmiş örneklerin de  $\alpha$ -fazını koruduğu, ancak kristalinlik oranının yönlendirme etkisiyle arttığı gözlenmektedir. Bu gözlemden çekme işleminin, yapı içindeki kristalitler arası amorf bileşenlerin yönelmesi ve bazılarında kristalin bölgelere katılımı ile kristalin oranının artmasına neden olduğu söylenebilir.

Şekil 6.19'da, yönlendirme işlemiyle morfolojik yapıda gözlenen değişim modellenmiştir. Şekil 6.19a, yönlendirilmemiş bir örneğin molekül zincir düzenini, Şekil 6.19b ise, çekerek yönlendirilmiş örneğin molekül zincir düzenini göstermektedir.



(a)



(b)

**Şekil 6. 19.** a)Yönlendirilmemiş PVDF'nin molekül zincir düzeni, b) çekerek yönlendirilmiş PVDF'nin molekül zincir düzeni (Van Krevelen 2000).

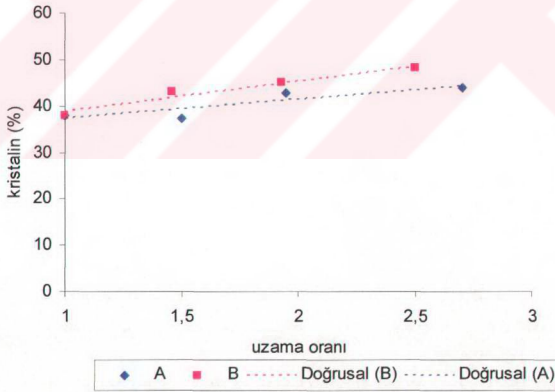
Çekme örneğinin kalın olması ve bunun sonucu olarak yönlendirme işlemi için daha yüksek sıcaklıklara gereksinim duyulması nedeni ile, çekme işleminin sadece kristalinler arası amorf bölgelerde etkili olduğu, kristal bölgelerdeki yönelme



eksenine pek etki etmediği, ancak kuyruk moleküllerinin kristalin bölgeye katılmasına neden olduğu görülmektedir.

Yönlendirme işlemiyle kristalin oranındaki değişim, her bir örnek için Şekil 6.20'de çizilmiştir. Değişim her bir örnek için oldukça lineerdir. Ancak A ve B örneklerindeki eğimlerde azda olsa farklılıklar söz konusudur. Aynı PVDF tabakasından alınmış iki ayrı örneğin, x-ışını kırınım deseninden hesaplanan kristalin oranları (%35.12 ve %38.02) arasında bile yaklaşık %10'luk bir fark belirlenmiştir. Dolayısıyla, A ve B örneklerine ait söz konusu eğim farklılığı doğaldır. Ayrıca, A ve B örneklerinin çekme sürelerinin farklı olması ve kristalin oranının hesaplanmasından gelen yaklaşık % 7'lik belirsizlik (Bkz. Ek B), bu farkın diğer olası nedenleridir.

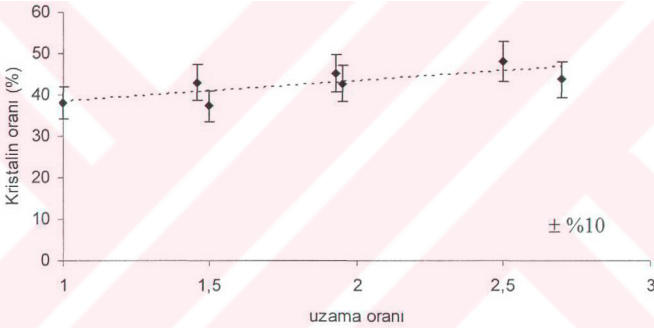
Şekil 6.20'ye göre, her iki örnek grubu için değişimler oldukça benzerlik göstermektedir.



Şekil 6. 20. A ve B örnekleri için, kristalinite oranının uzama oranına bağlı değişimi.

Ancak, Şekil 6.21 ile verilen A ve B örneklerinin birlikte yer aldığı grafik incelendiğinde ise, yaklaşık % 10'luk bir fark karşımıza çıkmaktadır.

Hesaplardan gelen yaklaşık %7'lik hatanın daha üzerinde olan bu % 10'luk farkın, başlangıç örneğinin her noktasında morfolojinin tamamen aynı olmamasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca, A örneğinin 40 dakika ve B örneğinin 70 dakika çekilmiş olması, yine çekme süresinin de bu fark üzerinde bir etken olabileceğini göstermektedir.



**Şekil 6. 21.** Tüm örnekler için , kristalinite oranının uzama oranına bağlı değişimi.

Şekil 6.21 ile verilen değişimden, kullanılan örnek geometrisi ve çekme koşullarına bağlı olarak ortalama kristalin oranı için,  $\%X_{\text{kristalin}} = a\lambda + b$  ( $a=4,8$  ve  $b=33,63$ ) şeklinde elde edildi.

Çekme işlemi sadece kristalin-amorf ara fazındaki molekül zincirlerinin uzantılarını kristalin bölgeye katmamış, aynı zamanda amorf bölgedeki molekül zincirleri de yönelme eksenini boyunca dizilmiştir. Bu iki etki, genel mekanik ve elektrik özelliklerini önemli düzeyde etkileyecek, sonuç olarak da makroskobik anlamda fiziksel özellikler, değişecektir.

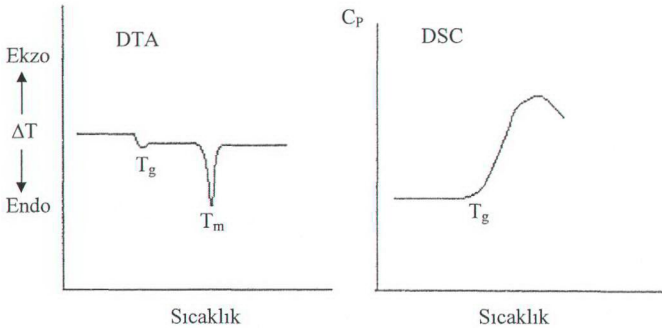
## 6.4. Örneklerde DSC Deneyleri

### 6.4.1. Giriş

Bir maddenin ısı kapasitesi, moleküllerin olası hareket şekillerine bağlıdır. Maddelerin  $T_g$  camı geçişi, sıcaklıkla ısı kapasitesinde meydana gelen değişim ile karakterize edilir.  $T_g$  ve  $T_m$  geçişlerinin belirlenmesinde diferansiyel termal analiz (DTA) veya diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanılmaktadır.

DSC, ısıtılan bir polimerde referans maddeye göre, meydana gelen fiziksel değişimler sonucu ortaya çıkan ısı akış hızını, diğer bir deyişle ısı kapasitesini; DTA ise, iki maddenin ısı kapasitesi farkından doğan sıcaklık farkını, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kaydeder. Bu nedenle,  $T_g$  ölçümlerinde DSC, DTA'dan daha duyarlı sonuçlar vermektedir.

Tipik bir DTA-DSC eğrisi Şekil 6.22'de görülmektedir. Bu tip eğrilerde camı geçiş genellikle, temel çizgide meydana gelen bir sapma şeklinde, erime ise bir pik şeklinde gözlenir (Basan 2001).

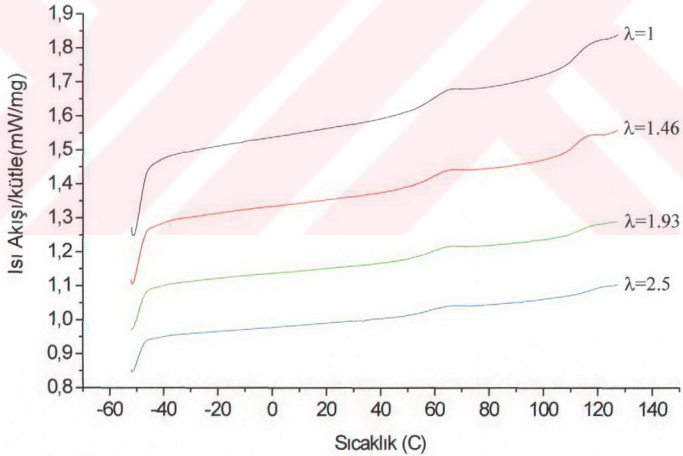


Şekil 6.22. Tipik DTA-DSC eğrileri (Basan 2001).

Yönlendirilmiş PVDF’de DSC ölçümleri, Çukurova Üniversitesi Kimya bölümünde yapıldı. Cihaz, Perkin Elmer Pyris 6 DSC modelidir. Örnekler, azot atmosferinde,  $-50^{\circ}\text{C}$  ile  $+130^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığı ve  $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$  ısıtma hızıyla taranmıştır. Yönlendirilmiş örneklerin tekrar eski durumlarına dönmeleri için maksimum sıcaklık, özellikle  $155^{\circ}\text{C}$ ’lik yönlendirme sıcaklığının altında ( $130^{\circ}\text{C}$ ) tutuldu.

#### 6.4.2. Ölçüm sonuçları ve sonuçlarının değerlendirilmesi

Şekil 6.23’de, B çekme örneklerine ait DSC termogramları görülmektedir. Yönelme ile yeni bir fazın oluşup oluşmadığını görebilmek için örnek gruplarına ait DSC grafiklerinde yönelmemiş örnek de grup örnekleriyle bir arada çizilmiştir.



Şekil 6. 23. B çekme örneğine ait DSC termogramları.

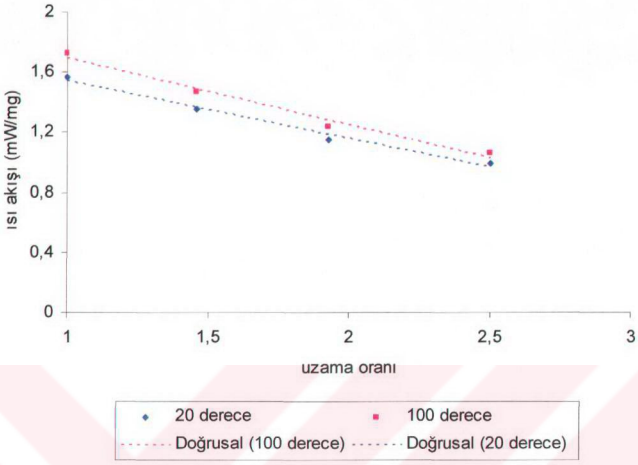
$\lambda=1$  için DSC termogramında,  $-45^{\circ}\text{C}$  civarında camı geçiş gözlenirken, yaklaşık  $60^{\circ}\text{C}$  civarında diğer bir camı geçiş gözlenmektedir. Bu ikinci geçiş, PVDF’de

karakteristik olan diğeri bir geçiştir ve üst camısı geçiş olarak adlandırılır. Bu geçişin, kristal-amorf ara fazındaki kuyruk moleküllerinin dönme ve öteleme hareketlerinin aktifliğinden kaynaklandığı öne sürülmüştür (Enns and Simha 1977).

Uzama oranı ile bu geçişin gittikçe azalması, bu öngörünün doğruluğunu bir şekilde kanıtlamış olmaktadır. X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen kristalin oranının uzama oranı ile artmasını yorumlarken önerdiğimiz model de, DSC ölçümleri ile doğrulanmış olmaktadır.

Yönlendirilmemiş örnekte 120°C civarında oluşan pik, kristalin bölgeler içindeki zincir segmentlerinin dönme ve öteleme hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Bu hareketler, bazı araştırmacılar tarafından erimenin başlangıç süreci olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle, bazen bu pik, ön erime (premelting) geçişi olarak da adlandırılmıştır (Callens et al 1976).

Yönlendirme işlemiyle kristalin oranının arttığı ve kristal yapıda önemli düzeyde bir faz geçişi olmadığı x-ışını kırınım tekniğiyle kanıtlanmış olmasına rağmen, bu pikin yönlendirme ile gittikçe azalması oldukça ilgi çekicidir. Bu, amorf bölgedeki yönelmenin ve kristal lamellerinin çekme yönü doğrultusunda dizilme eğilimlerinin, kristal lamel yüzeyindeki molekül zincirlerinin hareketlerinin kısıtlanması şeklinde açıklanabilir. Şekil 6.23'e bakıldığında, birim kütle başına sistemin soğurduğu ısı enerjisinin uzama oranına bağlı olarak azalması da dikkat çekicidir. Bu azalma, amorf faz içindeki molekül zincirlerinin yönelmesi sonucunda serbest hacmin azalması ve molekül zincirlerinin hareketlilik yeteneğinin azalmasından kaynaklanmaktadır, böylece daha az düzeyde enerji soğurulmaktadır. Bu azalma, iki farklı sıcaklık değeri (20°C ve 100°C) için Şekil 6.24'de görülmektedir. Birim kütle başına ısı akışı, örnek alınan her iki sıcaklıkta da uzama oranına bağlı olarak lineer bir azalma göstermektedir. 20°C ve 100°C sıcaklık değerleri, DSC termogramlarında geçişin olmadığı iki ayrı bölgeye ait birer sıcaklık değeri olarak seçilmiştir.



Şekil 6. 24. Isı akışının uzama oranına bağlı değişimi (iki farklı sıcaklık için).

## 6.5. LCR Metre İle Dielektrik Ölçümler

### 6.5.1. Giriş

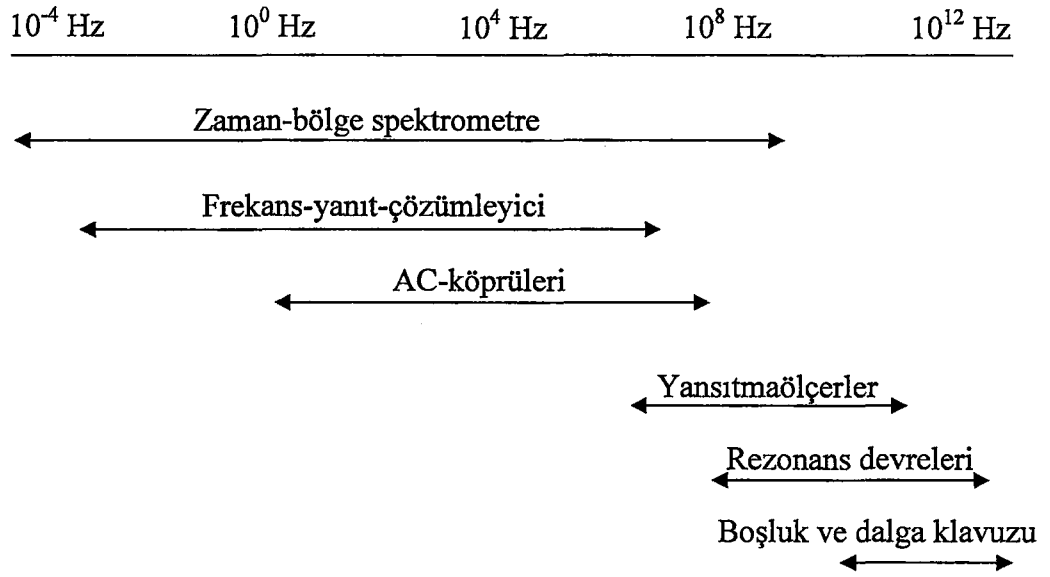
100 yıldan daha uzun süredir, geniş frekans ve sıcaklık bölgelerinde malzemelerin dielektrik özelliklerinin deneysel çalışmaları sürdürülmektedir. Milihertz'den gigahertz'e ve terahertz'e kadar genişleyen, tüm iletimi ve polarizasyon yöntemlerini de kapsayan bu tür çalışmalar, 1936'da Nobel ödülü alan Debye'nin çalışmasıyla moleküler yöntemler açısından ilk sistematik yorumlarını almıştır. Permittivite ve moleküler dipol momentleri arasındaki ilişki, moleküler bir yapının oluşmasına imkan sağlar. Debye'nin çalışmasını takip eden diğer bilim adamları tarafından, moleküllerin dipol momentleri üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Modern spektroskopik yöntemler, özellikle multinükleer NMR spektroskopisi gibi moleküler yapının belirlenmesinde yardımcı olan alışılmış yöntemler yerini almıştır, fakat yine de moleküler dipol momentlerin kullanımı moleküler yapının belirlenmesi bakımından tarihte önemini korumaktadır. Verilen malzeme hakkında kapsamlı bilgi edinmek için çeşitli cihazlara gereksinim duyulmaktadır. Düşük frekans ( $10^7$  Hz'e kadar) ve yüksek frekans ( $10^7$  Hz'den  $10^{11}$  Hz'e kadar) ölçümlerini içeren bazı teknikler 50 yılı aşkın süredir kullanılmasına rağmen, katı ve sıvıların dielektrik relaksasyon özelliklerinin araştırılması gibi dielektrik çalışmalarla ilgili özel olarak sipariş edilen cihazlara da gereksinim duyulmuştur (Runt and Fitzgerald 1997).

Polimerlerin elektriksel özellikleri, frekansa bağlı olduğu gibi sıcaklığa da bağlıdır. Bu nedenle fiziksel özellikler geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında test edilmelidir (Seanor 1982).

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristalin, yarıkristalin ve amorf olmasıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler, yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılmandırlar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında, camsı geçiş sıcaklığında yumuşayarak kauçuksu özellik gösterir. Yarıkristalin polimerler de, amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklığına kadar kırılmandırlar. Bu sıcaklığın üzerinde biraz

yumuşaklık kazanarak termoplastik davranış gösterirler. Tümüyle kristalin polimerler ise serttirler ve camı geçiş göstermezler (Saçak 2002).

Yapılan araştırmalar da, frekanslar milihertz'den terahertz'e kadar oldukça geniş aralıkları kapsarken, çalışma sıcaklıkları da camı geçiş ve erime sıcaklıkları civarındadır. Ölçümlerde genellikle frekans ve sıcaklık değişkenlerinden biri sabit tutulmaktadır. Böylece, permitivitenin reel veya kompleks kısmının, kayıp faktörü ve iletkenlik gibi fiziksel büyüklüklerin, sıcaklık yada frekans ile nasıl değiştiği hakkında çeşitli ölçüm teknikleri kullanılarak çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca kullanılan cihazların teknik özelliklerine bağlı olarak ölçülebilen fiziksel büyüklükler ve taranan frekans aralıkları farklılıklar gösterebilmektedir. Bu gibi durumlarda, ölçülen fiziksel büyüklükleri, fiziksel değişkenleri tanımlayan bağıntılarda yerine yazarak istenen diğer fiziksel büyüklüklere ulaşılabilir. Moleküler dinamikler ve yük taşınması çalışmalarında en ideal yöntem dielektrik spektroskopidir. Bunda, en modern biçim  $10^{-6}$  Hz'den  $10^{12}$  Hz'e kadar olan geniş-bant frekans ölçümleridir. Bu frekans penceresi, Şekil 6.25'de görüldüğü gibi farklı ölçüm tekniklerini birleştirebilir (Runt and Fitzgerald 1997).



Şekil 6. 25. Çeşitli dielektrik ölçüm tiplerinin özeti (Runt and Fitzgerald 1997).



Frekans bölgesinde bir malzemenin kompleks dielektrik fonksiyonu  $\kappa(\omega)$ ,

$$\kappa(\omega) = \frac{C}{C_0} \quad 6.5$$

ile verilir. Burada kondansatörün plakaları arasında boşluk varken ki sığası  $C_0$ , çalışılan malzeme varken ki değeri de  $C$ 'dir.

$E(\Omega) = \exp(i\omega t)$  şeklinde sinüzoidal elektrik alan uygulanarak, örneğin kompleks empedansı  $Z(\omega)$ 'nin ölçülmesi ile, dielektrik fonksiyonu aşağıdaki gibi elde edilebilir,

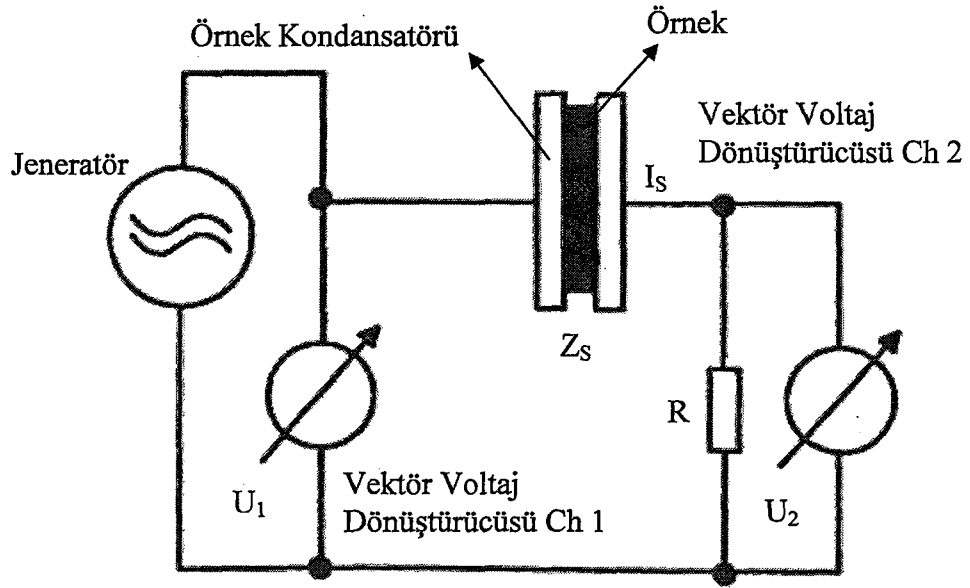
$$\kappa(\omega) = \frac{1}{i\omega Z(\omega)C_0} \quad 6.6$$

$10^{-4}$ - $10^{12}$  Hz frekans aralığında, farklı ölçüm tekniklerine dayanan dört tip ölçüm sistemi kullanılır (Runt and Fitzgerald 1997).

Bunlar frekans aralıklarına göre aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- \* frekans-yanıt analizi ( $10^{-4}$  - $10^{11}$  Hz)
- \* empedans analizi ( $10^2$  - $10^7$  Hz)
- \* radyo frekansı (RF)-yansıtma ölçer ( $10^6$  - $10^9$  Hz)
- \* ağ (şebeke) analizi ( $10^7$  - $10^{12}$  Hz)

Frekans yanıtı analiz tekniğinin şematik bir gösterimi Şekil 6.26'da görülmektedir.

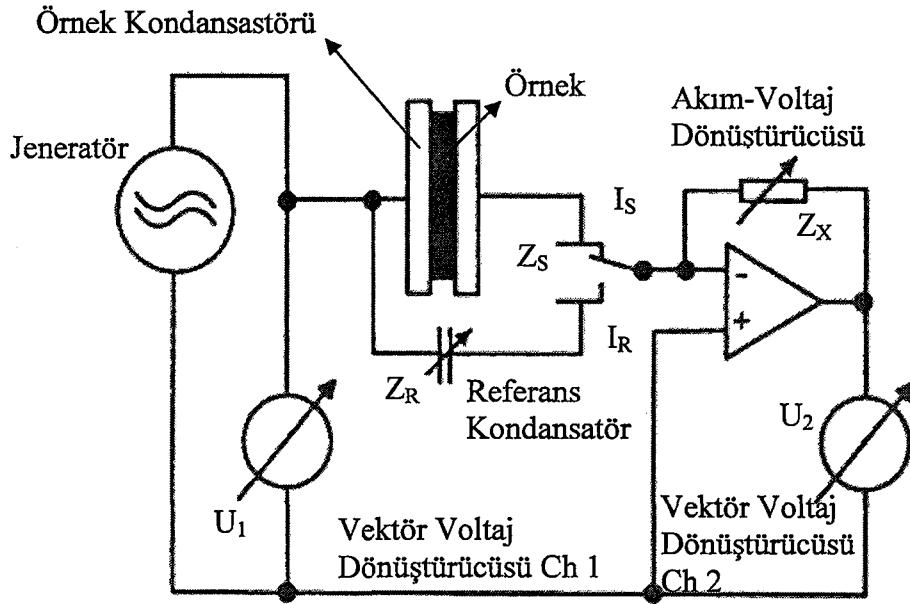


**Şekil 6. 26.** Frekans yanıtı analiz tekniğinin şeması (Runt and Fitzgerald 1997).

$10^{-4}$ - $10^7$  Hz frekans aralığında örneğe bir  $U_1(\omega)$  ac voltajı uygulanır. R direnci, örnek akımı  $I_s(\omega)$ 'yi bir  $U_2(\omega)$  voltajına dönüştürür. Genlik ve  $U_1(\omega)$  ile  $U_2(\omega)$  faz voltajları, iki faz duyarlı voltmetre (vektör voltmetresi) ile ölçülür. Kompleks örnek empedansı  $Z_s(\omega)$ , ölçülen değerler ile aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanabilir,

$$Z_s(\omega) = \frac{U_s(\omega)}{I_s(\omega)} = R \left( \frac{U_1(\omega)}{U_2(\omega)} - 1 \right) \quad 6.7$$

Dielektrik ölçümler, aktif bir arabirim kullanılarak yüksek doğrulukla yapılabilir (örneğin, Chelsea dielektrik arabirim, Novocontrol BDC). Düşük frekanslar için, Novocontrol arabirimindeki R direnci (Şekil 6.26), değişken kazancın (Şekil 6.27) akım-voltaj dönüştürücüsü ile değiştirilir.



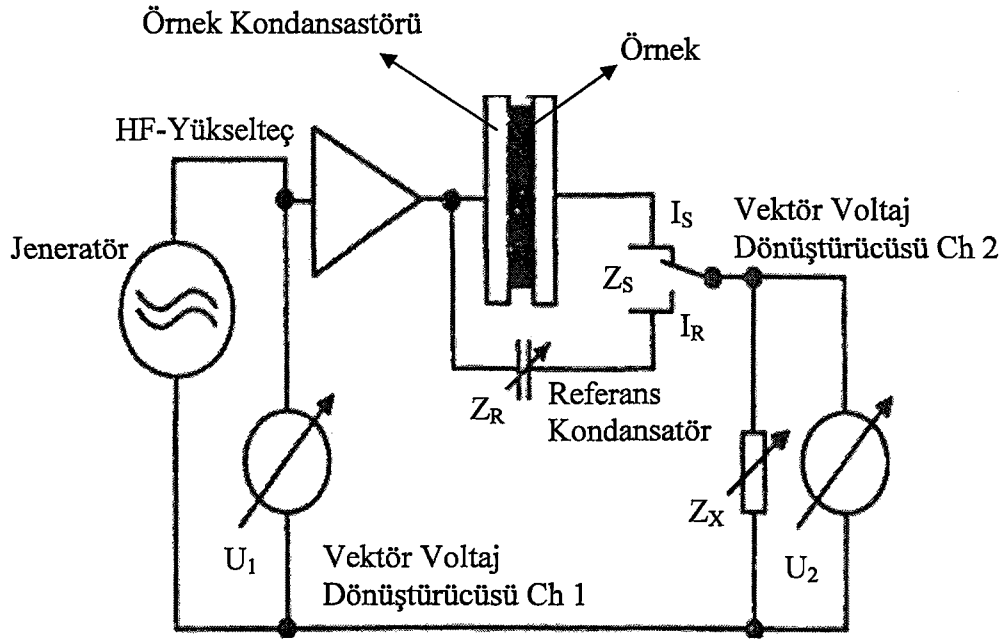
**Şekil 6. 27.** Düşük frekans bölgesinde aktif akım-voltaj dönüştürücülü ve değişken referans kapasitörlü aktif arabirimin şematik gösterimi (Runt and Fitzgerald 1997).

Diğer bir düzeltme, değişken bir  $Z_R$  kapasitörü ile örnek kapasitörünün kıyaslanmasıyla yapılır. Eğer  $Z_X$ , değişken bir empedans ise, örnek empedansı  $Z_S$

$$Z_S = \frac{U_{1S}}{I_S} = -\frac{U_{1S}}{U_{2S}} Z_X \quad 6.8$$

ile verilir. 100 kHz'den düşük frekanslar için (Şekil 6.27) işlemsel kuvvetlendirici kullanılır. Bu yükselteçler, 100 kHz'in altına sınırlandırılır.

$10^5$  ve  $10^7$  Hz arasındaki frekanslar için akım-voltaj dönüşümünün farklı bir tekniği kullanılır (Şekil 6.28).



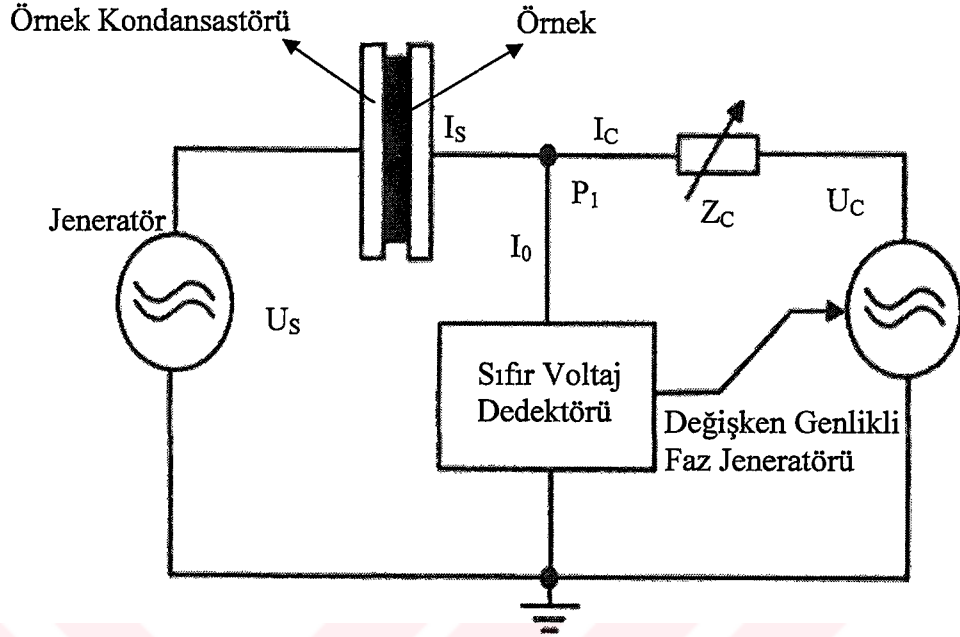
**Şekil 6. 28.** Yüksek frekans bölgesinde pasif değişken empedanslı ve pasif referans kapasitörlü aktif arabirimin şematik gösterimi (Runt and Fitzgerald 1997).

Şekil 6.27'nin tersine, akım-voltaj dönüştürücüsü pasif bir değişken empedans ( $Z_X$ ) ile değiştirilir. İdeal bileşenler ve ihmal edilebilir indükleyici etkiler bulunur.

$$Z_S = Z_X \left( \frac{U_{1S}}{U_{2S}} - 1 \right) \quad 6.9$$

Denklem 6.9 ile referans tekniği benzer bir durum için uygulanabilir. Bir Solartron SI 1260 ile Novocontrol BDC kombinasyonu kullanılarak,  $\tan \delta = \kappa'' / \kappa'$  deki kararlılık, analizörün tüm aralığı üzerinden  $10^{-4}$ 'ten daha iyi yapılır.

Şekil 6.29 ise, örnek empedansı  $Z_S$  ve ayarlanabilir denkleştirme empedansı  $Z_C$ 'den ibaret olan bir ac empedans köprüsünü göstermektedir.



**Şekil 6. 29.** Bir ac empedans köprüsünün şematik gösterimi (Runt and Fitzgerald 1997).

Denge durumunda örneğin empedansı,

$$Z_s = \frac{U_{1s}}{I_s} = -\frac{U_s}{U_c} Z_c \quad 6.10$$

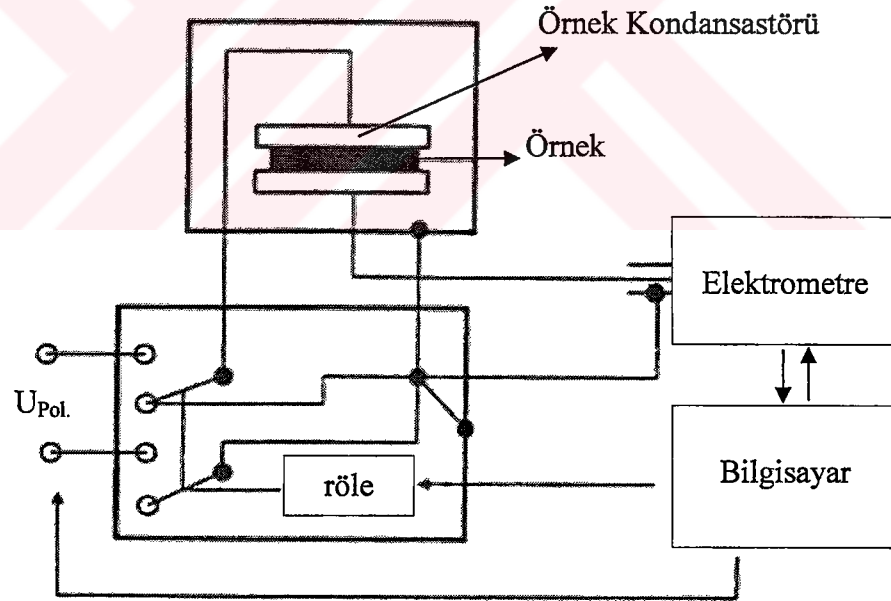
bağıntısıyla hesaplanır.

Bir kaç üretici firma Hewlett-Packard HP 4284 (20 Hz- 1 MHz,  $\tan \delta < 5 \times 10^{-4}$ ,  $1\text{m}\Omega$ -100 M $\Omega$ ) ve HP 4192 (10 Hz- 10 MHz,  $\tan \delta < 10^{-3}$ ) ve Quadtech (12 Hz- 100 kHz,  $\tan \delta < 10^{-5}$ ) gibi otomatik köprüleri üretmiştir. Dielektrik ölçümler için, köprüye koaksiyel kablolarla bağlanmış örnek hücresi gereklidir. Böylece, bağlantılardaki ve hattaki parazitlerin etkisi oldukça azalmaktadır.

Dielektrik spektrumun, düşük frekans (<10 Hz) yanında zaman-bölgesi teknikleri de sıkça kullanılır. Denklem 6.5 ile benzerlik kurarak, zaman-bağımlı dielektrik fonksiyonu,

$$\varepsilon(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad \text{ve} \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{I(t)}{C_0 U_{pol}} \quad 6.11$$

ile verilir. Burada  $U_{pol}$ ,  $t=0$ 'da uygulanan voltaj ve bu anda kaydedilen polarizasyon akımıdır. Şekil 6.30, zaman-bölge spektrometresinin bir düzenini göstermektedir. Örnek olarak Keithley 617,  $10^{-16}$ - $10^{-3}$  A arasındaki akımları ölçebilmektedir. Örnek ve elektrometre arasındaki bağlantı, düşük-gürültü triaksial kabloları ile  $10^{15} \Omega$ 'luk yalıtımlı bir dirençten oluşmaktadır (Runt and Fitzgerald 1997).



**Şekil 6. 30.** Düşük frekans zaman bölge spektrometresinin şematik bir gösterimi (Runt and Fitzgerald 1997).

Kullanılan ölçüm tekniği ve cihazlarla ilgili detaylı bilgiler aşağıda verilmektedir.

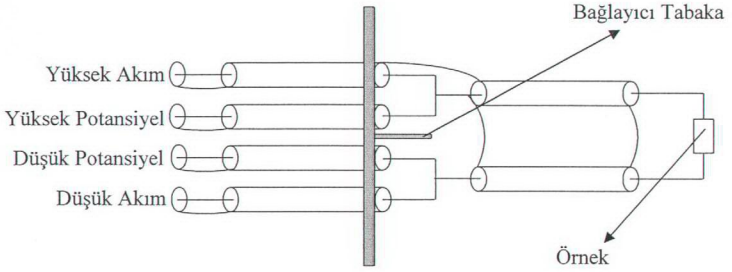
### 6.5.2. Ölçüm tekniği

Çalışmada kullanılan ölçüm tekniği bir empedans köprüsü olup Hewlett-Packard HP 4284 A model bir LCR metre kullanılmıştır (şekil 6.31). 4284 A, bileşenlerin, malzemelerin ve yarıiletken aygıtların değerlendirilmesinde kullanılan bir LCR metredir. 20 Hz-1 MHz frekans aralığına ve 5 mV-2 V<sub>rms</sub> ; 50 µA-20 mA<sub>rms</sub> test sinyal seviyesine sahiptir. Opsiyon parçalar ile test sinyal seviyeleri 5 mV-20 V<sub>rms</sub> ; 50 µA-100 mA<sub>rms</sub> aralıklarını kapsayabilir.



şekil 6. 31. Hewlett-Packard HP 4284 A LCR metre.

LCR metre ile örnek arasındaki bağlantı tipi, korumalı iki-terminal bağlantıdır. şekil 6.32'de bu bağlantının şematik gösterimi verilmektedir.



**Şekil 6. 32.** İki-Terminal Bağlantısı.

4284 A, tüm test frekanslarındaki C-D (Kapasitans-Kayıp faktörü) ölçümlerinde en fazla, C için  $\pm \%2$  ve D için  $\pm \% 5$ 'lik farklar söz konusudur (Bkz Ek C). Ayrıca, GPIB arabirimi kullanılarak bilgisayar kontrollü ölçümler yapılabilmektedir. Cihazın ölçebildiği fiziksel büyüklükler Tablo 6.4'de görülmektedir.

**Tablo 6. 4.** Ölçüm Fonksiyonları.

Temel Parametre	Seri Mod	Paralel Mod
Z	Z- $\theta$ (radyan) Z- $\theta$ (derece)	
Y		Y- $\theta$ (radyan) Y- $\theta$ (derece)
C	$C_S$ -D $C_S$ -Q $C_S$ - $R_S$	$C_P$ -D $C_P$ -Q $C_P$ -G $C_P$ - $R_P$
L	$L_S$ -D $L_S$ -Q $L_S$ - $R_S$	$L_P$ -D $L_P$ -Q $L_P$ -G $L_P$ - $R_P$
R	R-X	
G		G-B



Tablo 6.4'de verilen temel parametreler aşağıda bir liste şeklinde açıklanmıştır;

**\* Temel Parametreler**

$|Z|$ , empedansın mutlak değeri

$|Y|$ , admitansın mutlak değeri

L, bobin

C, sığa

R, direnç

G, iletkenlik

**\* İkincil Parametreler**

D, kayıp faktörü

Q, kalite faktörü

$R_s$ , eşdeğer seri direnç

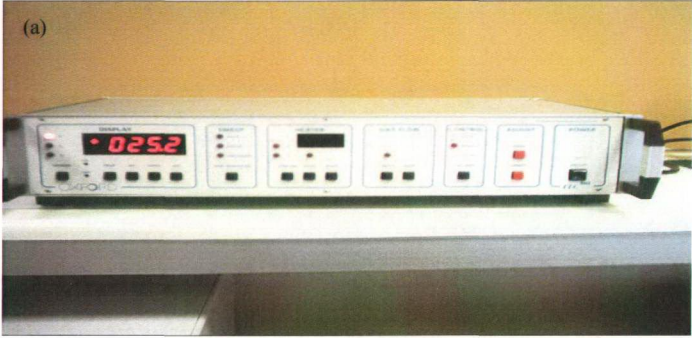
$R_p$ , eşdeğer paralel direnç

X, reaktans

B, susceptance

$\theta$ , faz açısı

Düşük ve yüksek sıcaklık ölçümleri, Oxford firmasından alınmış olan sıvı azot kreostatu, vakum pompası ve ITC 502 sıcaklık kontrolü ile yapıldı (şekil 6.33).



**Şekil 6. 33.** (a) ITC 502 Sıcaklık Kontrolü (b) Kreostat ve Vakum Pompası.

Optik ve elektriksel ölçümler için dizayn edilmiş olan sıvı azot kreostatu, 77-500 K sıcaklık aralığında ( $\pm 0.1$  K) çalışabilmektedir. ITC 502 sıcaklık kontrolü ile sağlanan örnek sıcaklığındaki kararlılık  $\pm 0.5$  K ve ölçümlerdeki vakum değerleri ise  $10^{-5}$  ile  $10^{-6}$  mbar mertebelerindedir.

Şekil 6.34'de Katihal Fiziği Araştırma laboratuvarında bulunan tüm ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü verilmektedir.



Şekil 6. 34. Tüm ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü.

Çekme örneklerinden çıkartılan 6 mm çapındaki örneklerin her iki yüzeyi, önce su zımparası ile zımpara edildi. Düzeltilen bu yüzeyler daha sonra gümüş iletken boya (baskı devreler için kullanılan orijinal boya) ile boyanarak elektrotlar hazırlandı. Ölçümlerde kullanılan çekme örnekleri Tablo 6.5'de görülmektedir.

Tablo 6. 5. LCR metre ölçümleri yapılan çekme örnekleri ve kalınlık bilgileri.

Örnek-Uzama oranı	Kalınlık (mm)
A-1.5	0.595
A-1.95	0.550
A-2.7	0.451
B-1.46	0.551
B-1.93	0.510
B-2.5	0.482

Çalışmada, örnek sıcaklığı sabit tutularak farklı frekanslar için sığa ( $C_p$ ) ve kayıp faktörü ( $D$ ) ölçülmüştür. Sıcaklık aralığı 80-400 K ve sıcaklık artışı 10 K'dir. Bu sıcaklık aralığının seçilmesindeki temel iki sebepten biri, camı geçiş sıcaklığının bu aralık içinde olması, diğeri ise oldukça geniş bir sıcaklık aralığını tarayarak malzeme hakkında daha fazla bilgiye sahip olmaktır. Ayrıca örnekler 428 K (155°C)'de çekildiğinden, üzerindeki gerilmeyi geri vermemesi için 400 K'nin üzerine çıkılmadı.

Farklı sıcaklık ve frekanslarda yapılan ölçümlere ait  $C_p$  değerleri, kompleks dielektrik sabitinin reel ( $\kappa'$ ) kısmını hesaplamak için Denklem 6.11'de yerine yazıldı.

$$\kappa' = \frac{C_p}{C_0} = \frac{C_p}{\epsilon_0 \frac{A}{d}} = \frac{d}{\epsilon_0 A} C_p \quad 6.11$$

Yine ölçülen bir diğer fiziksel büyüklük Kayıp faktörü ( $D$ ) de, Denklem 6.12'de yerine yazılarak, kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmı  $\kappa''$ ,

$$\kappa'' = D\kappa' \quad 6.12$$

bulundu (Bkz.Ek D).

Termal genişmeden dolayı, örnek geometrisinde meydana gelen değişim ise,

$$\Delta d = \alpha d_0 \Delta T = \alpha d_0 (T - T_0)$$

ve

$$\Delta A = 2\alpha A \Delta T = 2\alpha A (T - T_0) \quad 6.13$$

ile verilir. Burada  $\alpha$ , termal genişleme katsayısıdır.

PVDF'nin oda sıcaklığı (yaklaşık 300K) civarındaki termal genişleme katsayısı  $\alpha = (80 - 140) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  (Bkz Tablo 5.1) dikkate alındığında, kalınlıkta %2.05, yüzey alanında ise %1.98'lik değişimler görülecektir. Bu hesaplamalar 80 K sıcaklık

değeri için olup,  $\alpha$  yaklaşık  $100 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  alınmıştır. Tablo 6.6'da yönlendirilmemiş PVDF'nin birkaç farklı sıcaklık değeri için örnek boyutları verilmiştir.

**Tablo 6. 6.** Farklı sıcaklıklarda yönlendirilmemiş PVDF için, örnek boyutları.

T(K)	d(mm)	A(m <sup>2</sup> )
80	0.523	$27.02 \times 10^{-6}$
$T_0=300$	0.535	$28.26 \times 10^{-6}$
400	0.540	$28.83 \times 10^{-6}$

Tablo 6.6'daki değerlere göre, reel dielektrik sabitinde, oda sıcaklığı ile 80 K arasındaki sıcaklık değişimi için %2.57, yine oda sıcaklığı ile 400 K arasındaki sıcaklık değişimi için de %0.61'lik farklar söz konusudur.

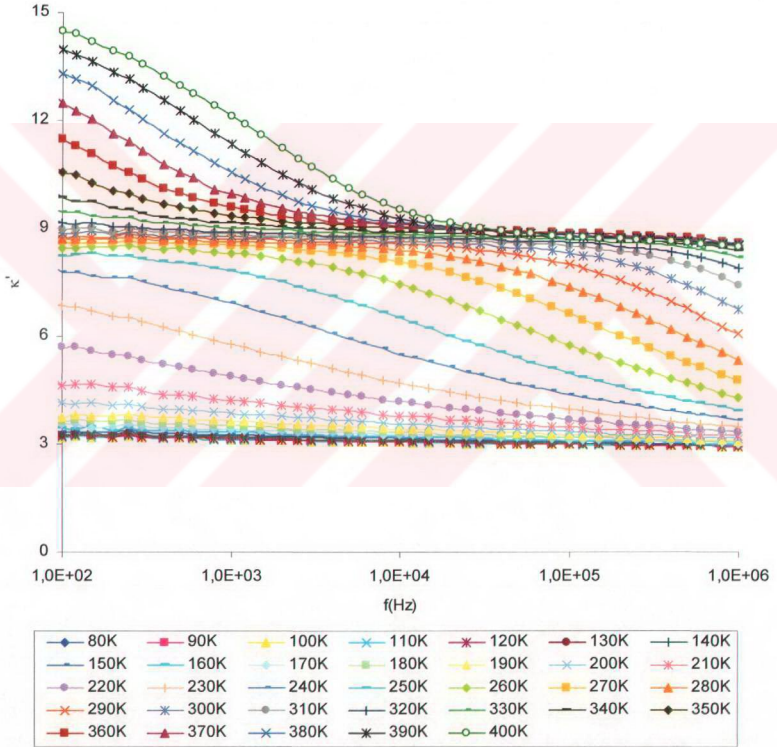
PVDF'nin her sıcaklık için termal genleşme katsayısının bilinmemesi nedeniyle, oda sıcaklığındaki termal genleşme katsayısı düzeylerindeki bir uzama için, lineer yaklaşımda bu sonuçlar elde edildi. Bu kaba yaklaşım bile, kullanılan sıcaklık aralığının tümü için yaklaşık %3'lük bir hata olacağını göstermektedir. Bu hata, ölçümlerin 10 K aralıklar ile yapıldığı dikkate alındığında, sonuçları etkilemeyecek kadar küçük olduğu görülmektedir. Diğer yandan, çalışmada sayısal değerlerden daha çok, karşılaştırmalı olarak değişimler incelenmiştir. Bu nedenle, kalınlık ölçümleri için oda sıcaklığı esas alınmıştır.

### 6.5.3. Ölçüm sonuçları ve sonuçların değerlendirilmesi

A ve B çekme örnekleri için LCR metre ile yapılan ölçümlerin sonuçları aşağıda grafikler halinde verildi. Grafiklerde, kompleks dielektrik sabitinin reel ( $\kappa'$ ) ve imajiner ( $\kappa''$ ) kısımları ile kayıp faktörünün (D) belirli sıcaklıklarda frekansa bağlı değişimleri ile yine bu fiziksel büyüklüklerin belirli frekanslarda sıcaklığa bağlı değişimleri verilmektedir.

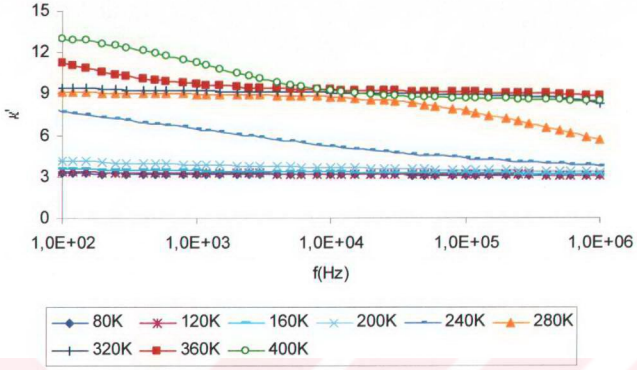
Şekillerden de görüldüğü üzere, çok sayıda frekans ve sıcaklık için alınan ölçümler, değişim eğrilerinin takibini zorlaştırdığından dolayı, örneklerin çoğu için sadece belirli frekans ve belirli sıcaklık değerleri grafik üzerinde gösterilmeye çalışıldı.

A-1



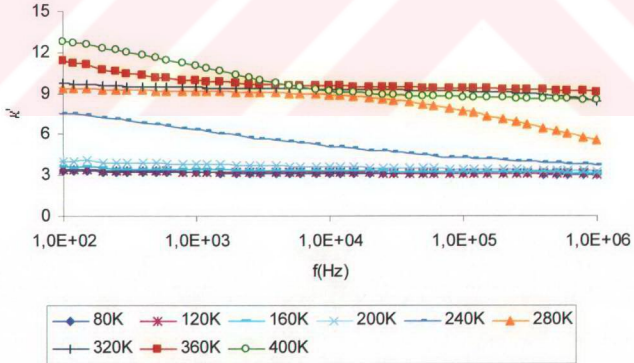
Şekil 6.35.a) Yönlendirilmemiş örneğin reel dielektrik sabitinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.

A-1.5



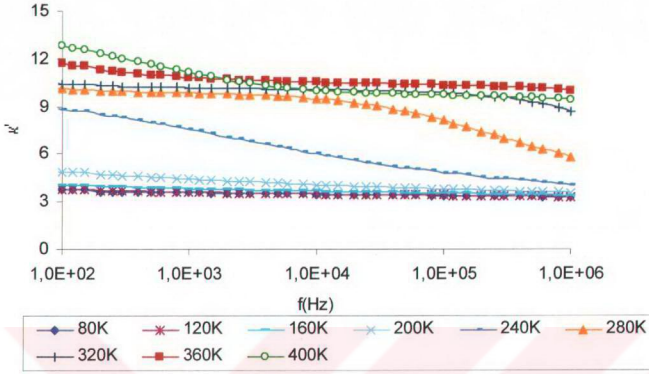
**Şekil 6.35.b)**  $\lambda=1.5$  için A örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

A-1.95



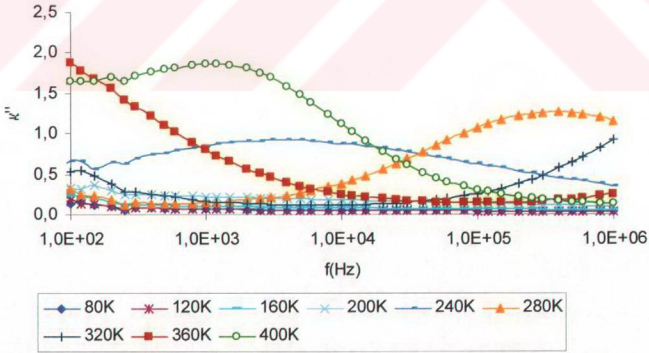
**Şekil 6.35.c)**  $\lambda=1.95$  için A örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

A-2.7



**Şekil 6.35.d)**  $\lambda=2.7$  için A örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

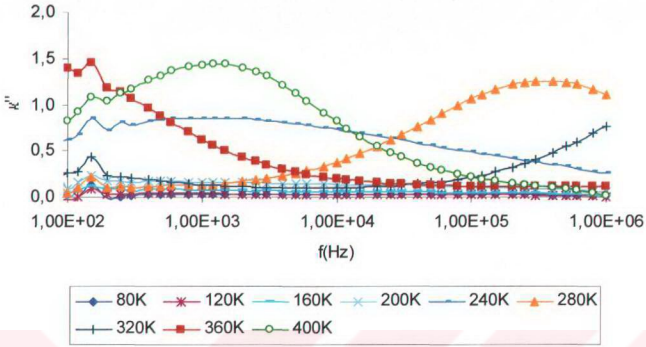
A-1



**Şekil 6.36.a)** Yönlendirilmemiş örneğin imajiner dielektrik sabitinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.

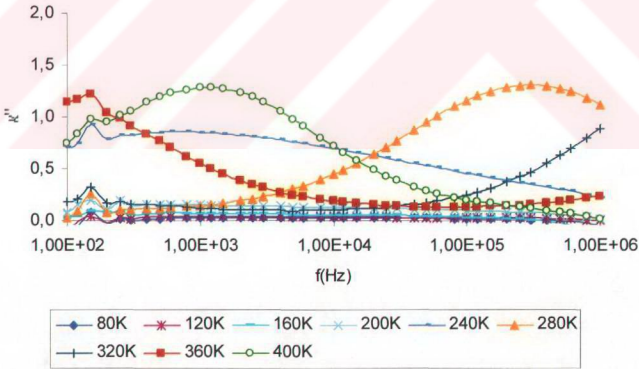


A-1.5



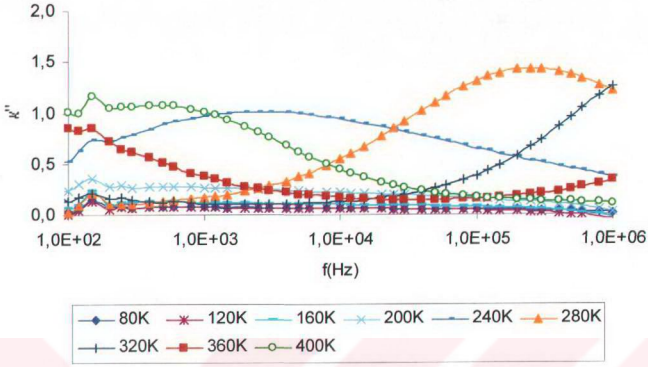
Şekil 6.36.b)  $\lambda=1.5$  için A örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

A-1.95



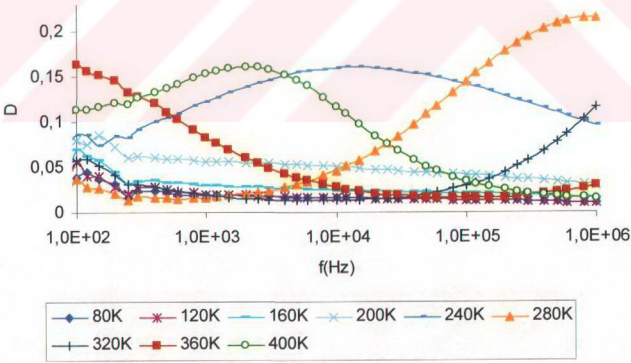
Şekil 6.36.c)  $\lambda=1.95$  için A örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

A-2.7



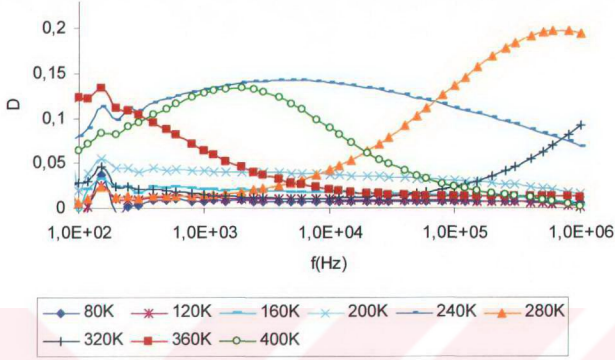
Şekil 6.36.d)  $\lambda=2.7$  için A örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

A-1



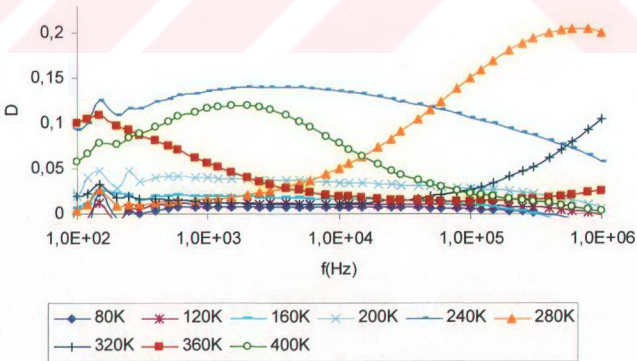
Şekil 6.37.a) Yönlendirilmemiş örneğin kayıp faktörünün belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.

A-1.5



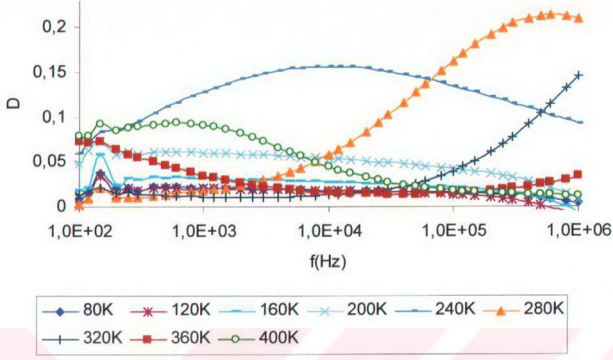
Şekil 6.37.b)  $\lambda=1.5$  için A örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.

A-1.95



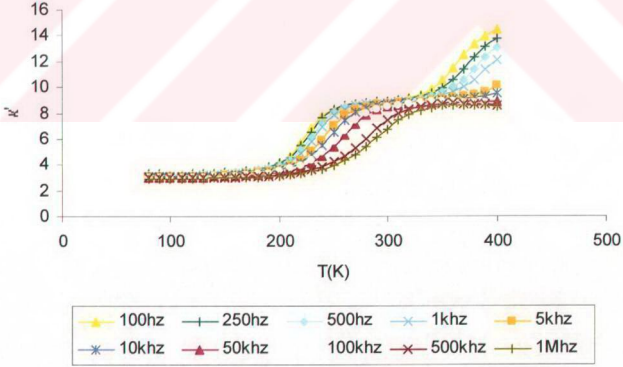
Şekil 6.37.c)  $\lambda=1.95$  için A örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.

A-2.7

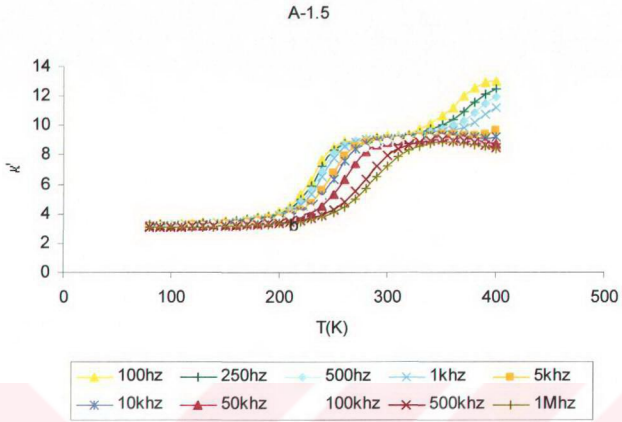


**Şekil 6.37.d)**  $\lambda=2.7$  için A örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.

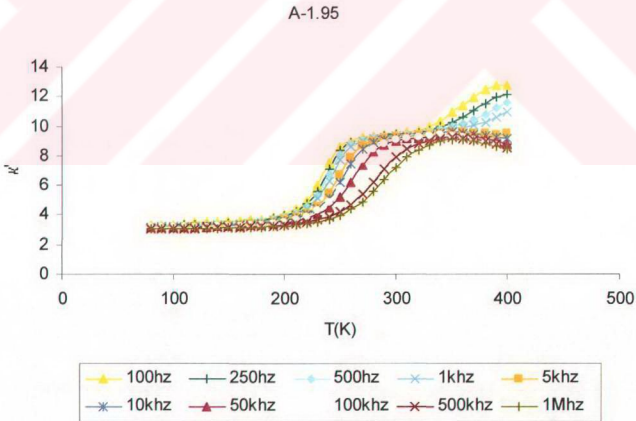
A-1



**Şekil 6.38.a)** Yönlendirilmemiş örneğin reel dielektrik sabitinin belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.

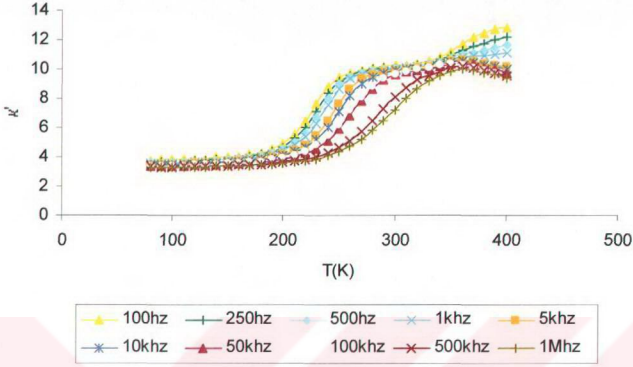


**Şekil 6.38.b)**  $\lambda=1.5$  için A örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.



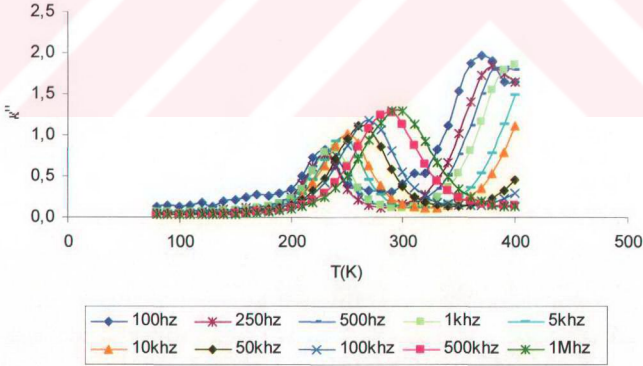
**Şekil 6.38.c)**  $\lambda=1.95$  için A örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.

A-2.7

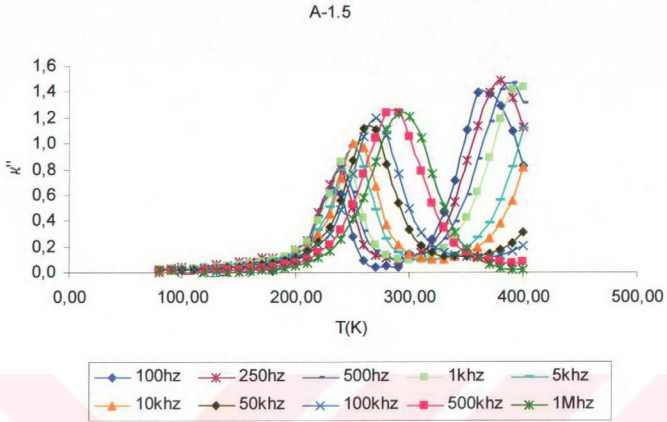


**Şekil 6.38.d)**  $\lambda=2.7$  için A örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.

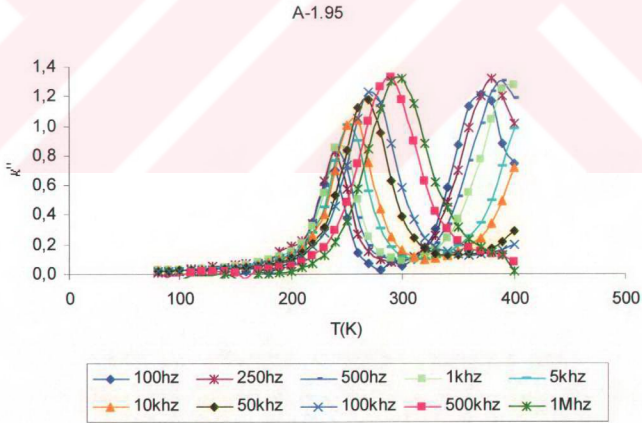
A-1



**Şekil 6.39.a)** Yönlendirilmemiş örneğin imajiner dielektrik sabitinin belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.

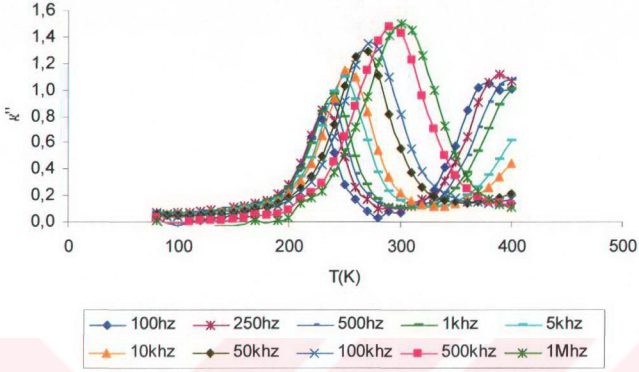


**Şekil 6.39.b)**  $\lambda=1.5$  için A örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.



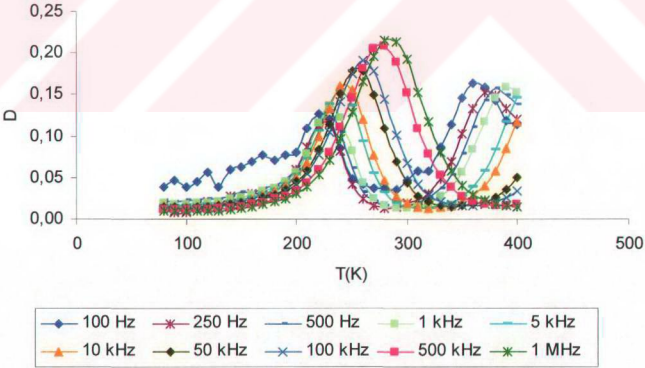
**Şekil 6.39.c)**  $\lambda=1.95$  için A örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.

A-2.7



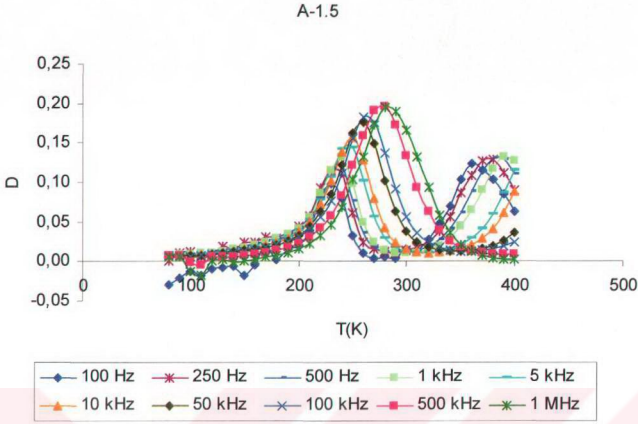
Şekil 6.39.d)  $\lambda=2.7$  için A örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.

A-1

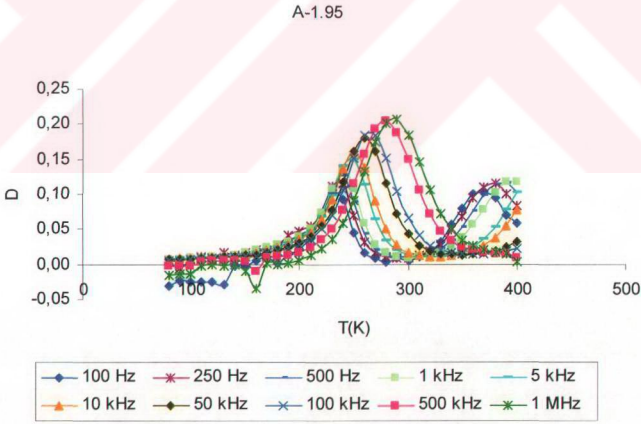


Şekil 6.40.a) Yönlendirilmemiş örneğin kayıp faktörünün belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.



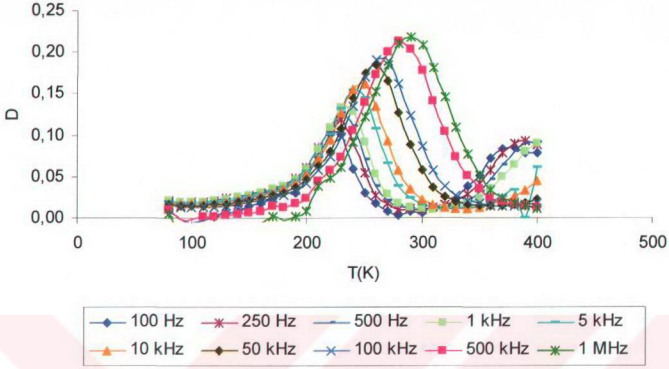


**Şekil 6.40.b)**  $\lambda=1.5$  için A örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.



**Şekil 6.40.c)**  $\lambda=1.95$  için A örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.

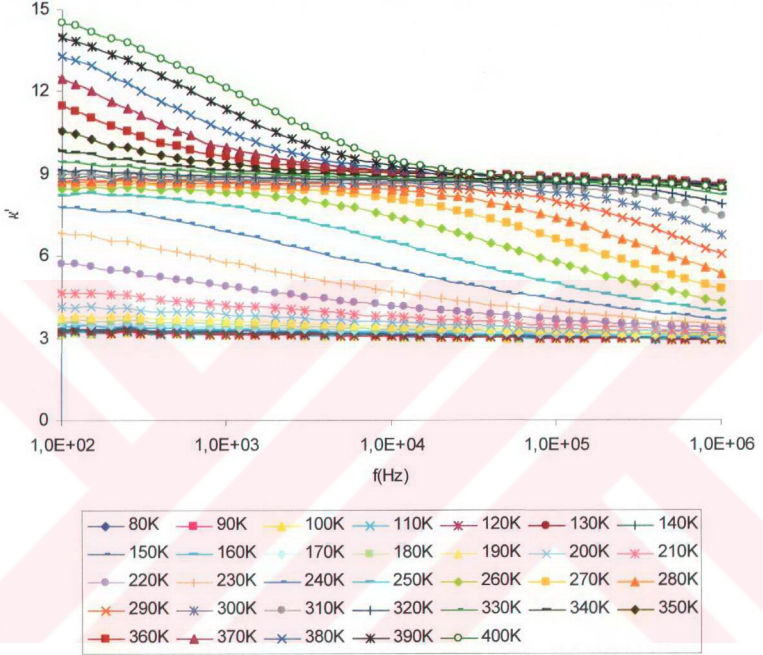
A-2.7



**Şekil 6.40.d)**  $\lambda=2.7$  için A örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.

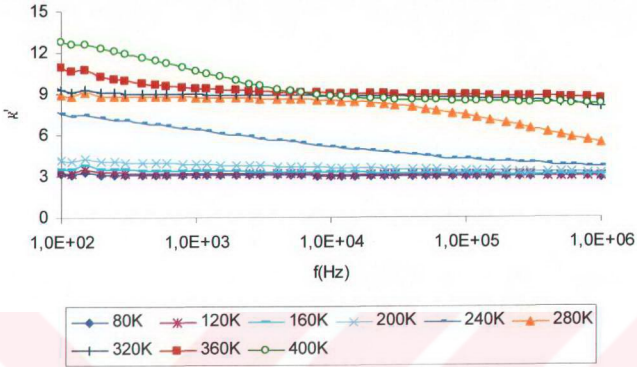
B örneğine ait grafiklerin tümü için benzer ancak farklı sayısal değerlere sahip değişimler elde edildi. Bunlar sırasıyla Şekil 6.41, Şekil 6.42, Şekil 6.43, Şekil 6.44, Şekil 6.45 ve Şekil 6.46'da verilmektedir.

B-1



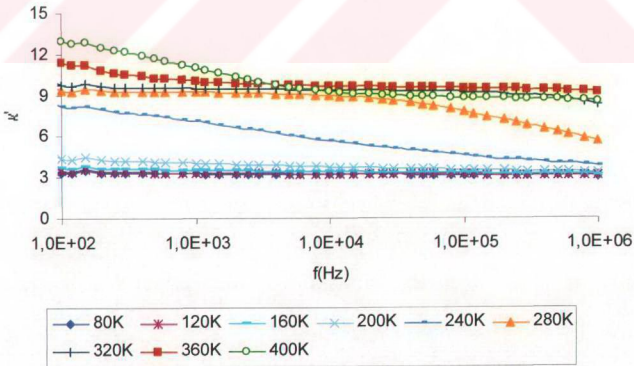
**Şekil 6.41.a)** Yönlendirilmemiş örneğin reel dielektrik sabitinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.

B-1.46



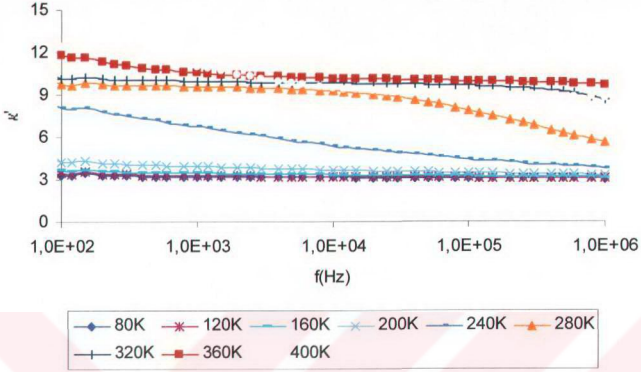
Şekil 6.41.b)  $\lambda=1.46$  için B örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

B-1.93



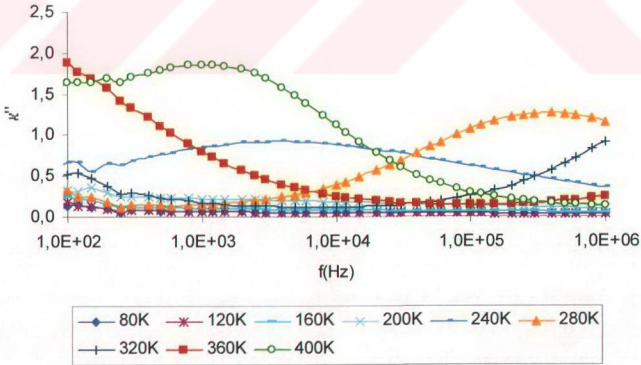
Şekil 6.41.c)  $\lambda=1.93$  için B örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

B-2.5



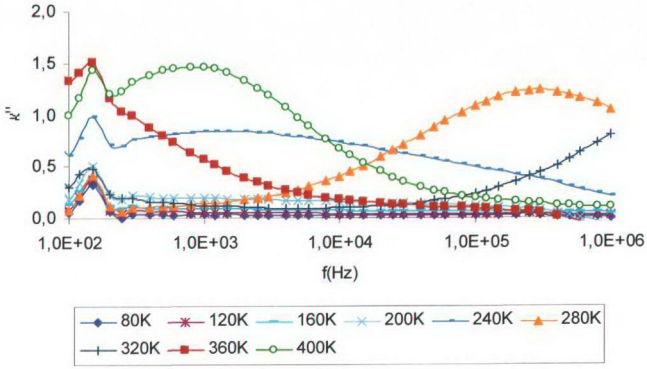
Şekil 6.41.d)  $\lambda=2.5$  için B örneğinde belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

B-1



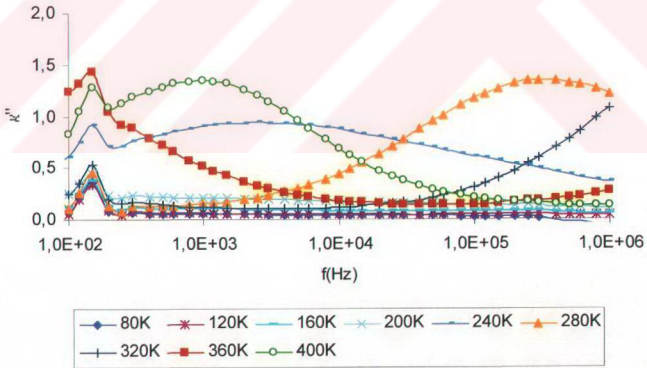
Şekil 6.42.a) Yönlendirilmemiş örneğin imajiner dielektrik sabitinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.

B-1.46



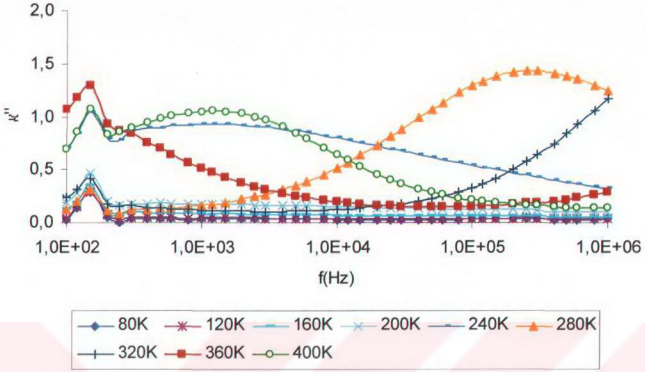
Şekil 6.42.b)  $\lambda=1.46$  için B örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

B-1.93



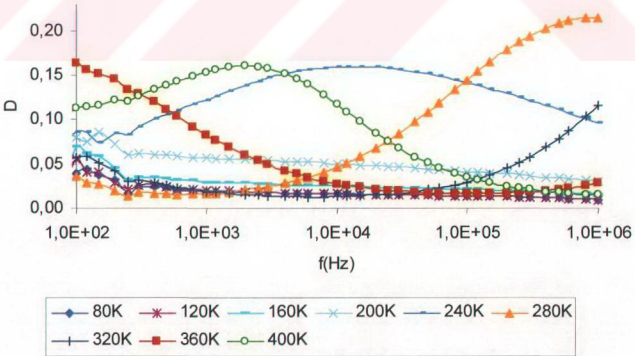
Şekil 6.42.c)  $\lambda=1.93$  için B örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

B-2.5



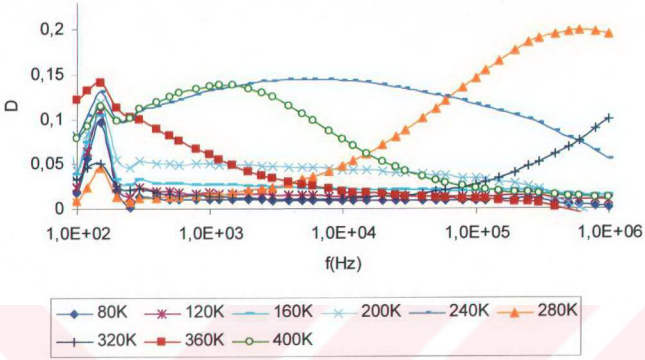
**Şekil 6.42.d)**  $\lambda=2.5$  için B örneğinde belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin frekansa göre değişimleri.

B-1



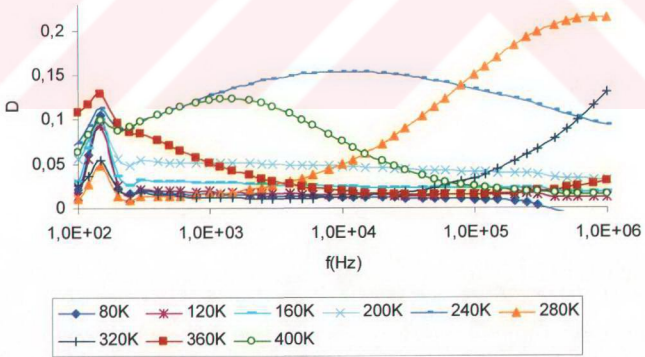
**Şekil 6.43.a)** Yönlendirilmemiş örneğin kayıp faktörünün belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişimleri.

B-1.46



**Şekil 6.43.b)**  $\lambda=1.46$  için B örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.

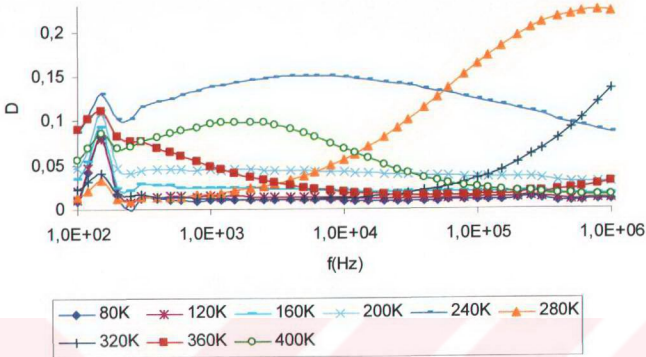
B-1.93



**Şekil 6.43.c)**  $\lambda=1.93$  için B örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.

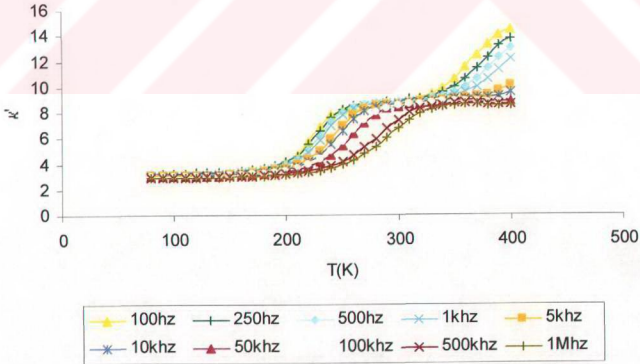


B-2.5

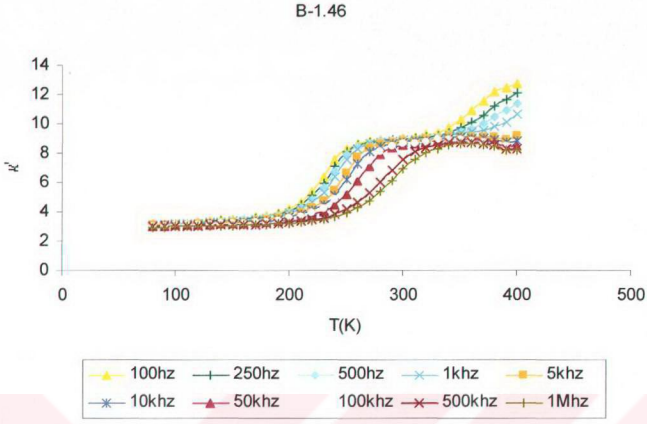


**Şekil 6.43.d)**  $\lambda=2.5$  için B örneğinde belirli sıcaklıklarda kayıp faktörünün frekansa göre değişimleri.

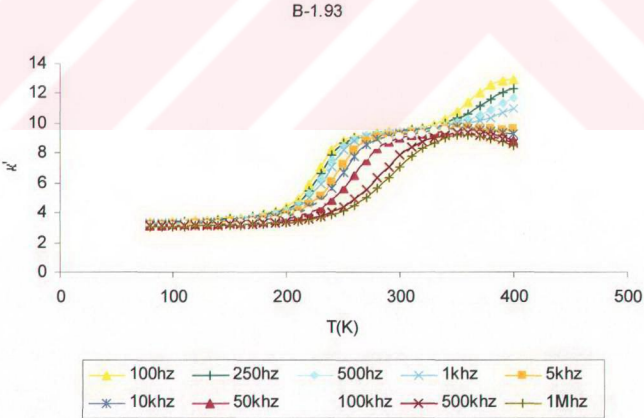
B-1



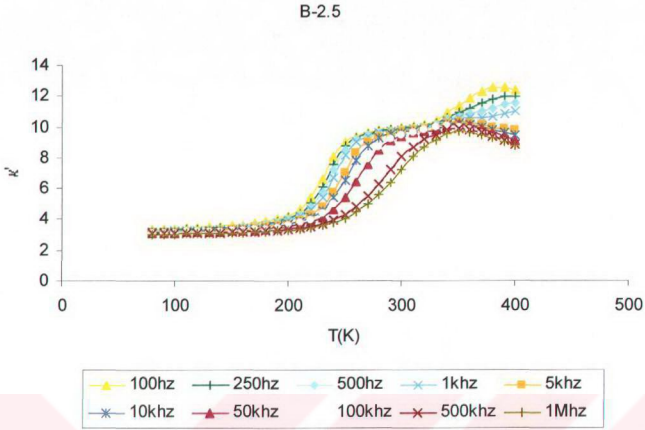
**Şekil 6.44.a)** Yönlendirilmemiş örneğin reel dielektrik sabitinin belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.



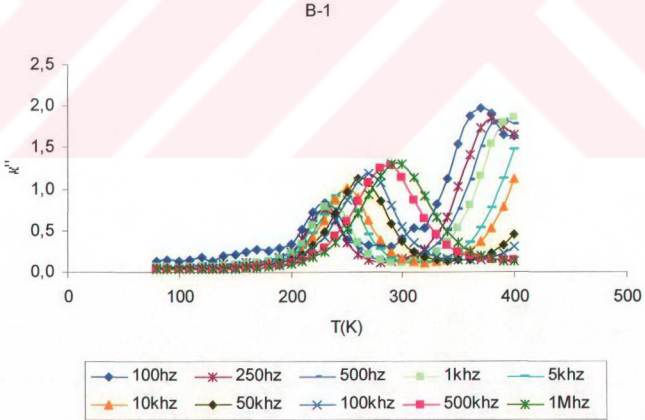
**Şekil 6.44.b)**  $\lambda=1.46$  için B örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.



**Şekil 6.44.c)**  $\lambda=1.93$  için B örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.

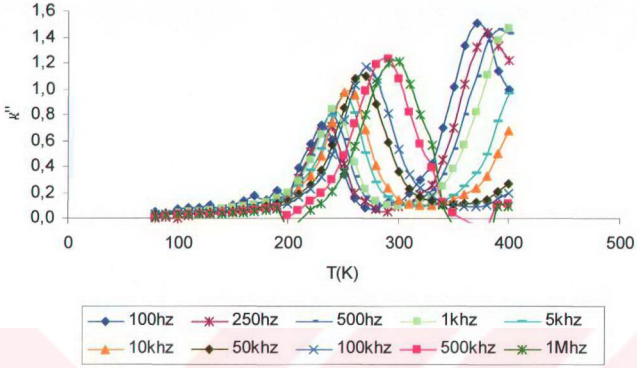


**Şekil 6.44.d)**  $\lambda=2.5$  için B örneğinde belirli frekanslarda reel dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.



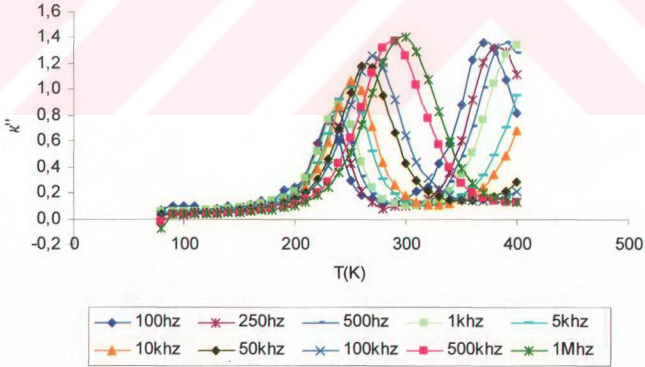
**Şekil 6.45.a)** Yönlendirilmemiş örneğin imajiner dielektrik sabitinin belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.

B-1.46



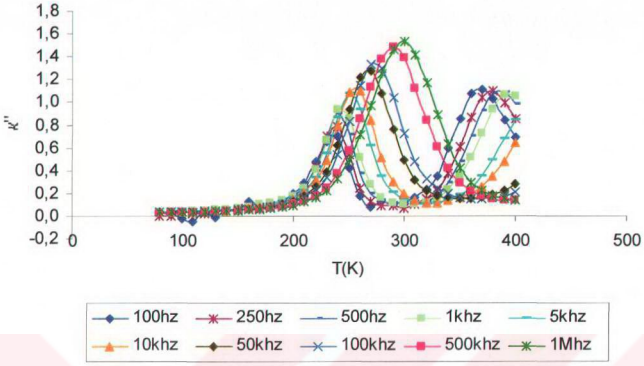
Şekil 6.45.b)  $\lambda=1.46$  için B örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.

B-1.93



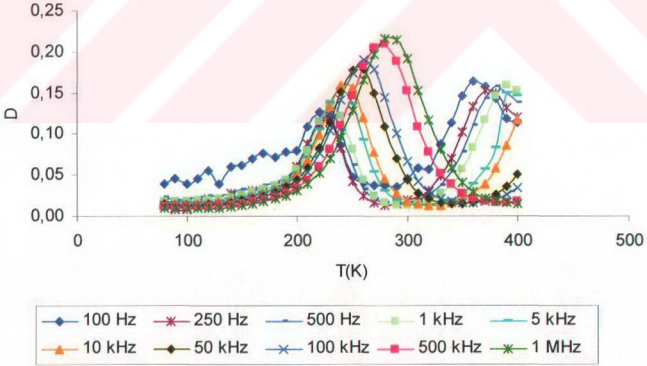
Şekil 6.45.c)  $\lambda=1.93$  için B örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.

B-2.5



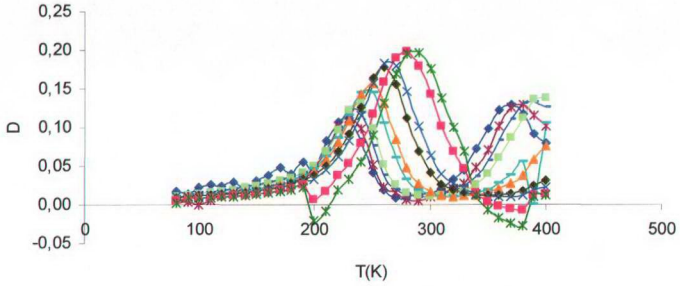
**Şekil 6.45.d)**  $\lambda=2.5$  için B örneğinde belirli frekanslarda imajiner dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimleri.

B-1



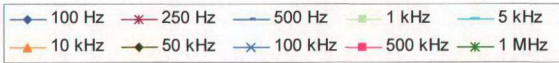
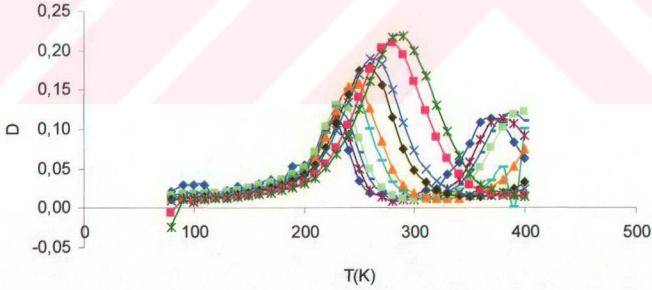
**Şekil 6.46.a)** Yönlendirilmemiş örneğin kayıp faktörünün belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.

B-1.46



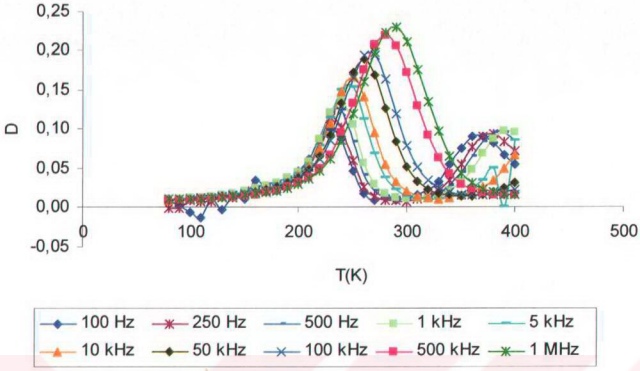
**Şekil 6.46.b)**  $\lambda=1.46$  için B örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.

B-1.93



**Şekil 6.46.c)**  $\lambda=1.93$  için B örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.

B-2.5



**Şekil 6.46.d)**  $\lambda=2.5$  için B örneğinde belirli frekanslarda kayıp faktörünün sıcaklığa göre değişimleri.

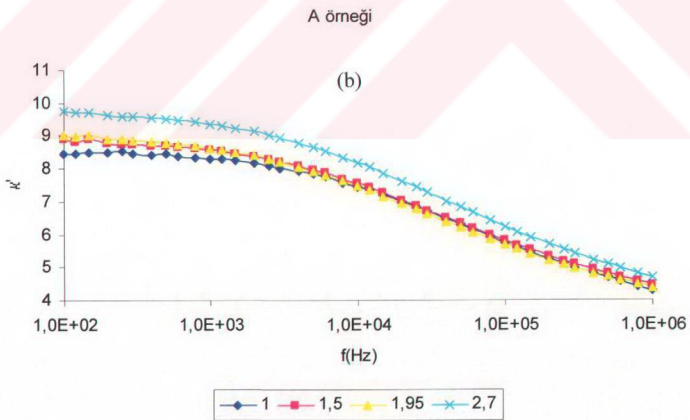
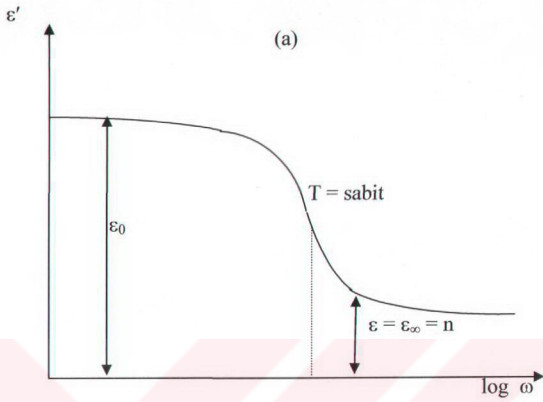
## BÖLÜM 7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

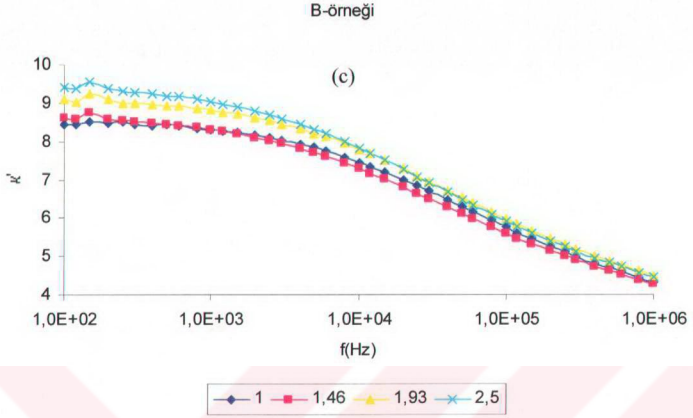
$\kappa'$ ,  $\kappa''$  ve D fiziksel büyüklüklerinin frekans ve sıcaklığa bağlı değişimlerinde göze çarpan noktalar genel olarak şu şekilde özetlenebilir;

Şekil 7.1b ve Şekil 7.1c ile verilen sabit sıcaklıklardaki  $\kappa'(f)$  değişimleri, reel permitivite için Şekil 7.1a (Bölüm 4'deki Şekil 4.1a) ile kıyaslandığında, değişimlerin benzer olduğu, ancak  $\epsilon_0$  ve  $\epsilon_\infty$  değerlerine ulaşılabilmesi için, sıcaklığa bağlı olarak daha geniş bir frekans aralığının kullanılması gerektiği açıktır. Oldukça benzer bir değişim, hem A hem de B çekme örnekleri için yaklaşık 260 K sıcaklık değerinde gözlenmiştir.

Çalışmada kullanılan frekans aralığı için gözlenen bu değişimler Şekil 7.1'de verilmektedir (100 Hz'in altındaki frekanslarda yapılan ölçümlerde, LCR metrenin empedans aralığının dışına çıkılmasından dolayı sağlıklı sonuçlar elde edilememiş ve bu nedenle dielektrik özellikler incelenirken 100 Hz'in altındaki frekans değerleri kullanılmamıştır).



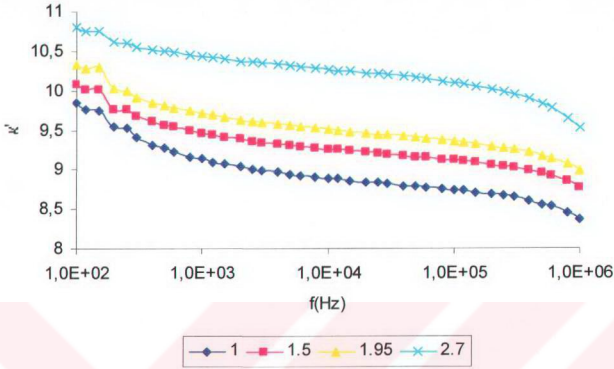




**Şekil 7. 1.** a)  $\epsilon'$ (logf) değişimi, b) A çekme örneğine ait, c) B çekme örneğine ait, 260 K sabit sıcaklık değerinde farklı uzama oranları için  $\kappa'(f)$ değişimi.

Şekil 7.1a incelendiğinde, sıcaklık ya da frekans için sayısal değerler verilmediği görölmektedir. Bu nedenle çalışma sonuçları ile bu kuramsal grafiği karşılaştırmak için, farklı sıcaklıklarda deneme çizimleri yapıldı ve Şekil 7.1a'ya benzer bir değişim yaklaşık 260 K civarında belirlendi. Viskoelastik davranışın tüm spektrumu ancak bu sıcaklıkta elde edilebildi. Sıcaklığın etkisini görebilmek amacıyla aynı değişimler sadece A çekme örneği için farklı bir sabit sıcaklıkta (340 K) tekrar edildi (Şekil 7.2).

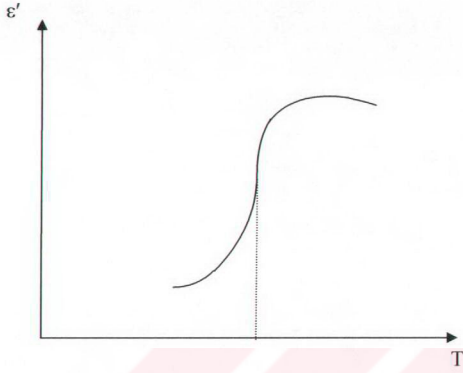
A örneği



Şekil 7. 2. 340 K sabit sıcaklık değerinde, farklı uzama oranları için  $\kappa'(f)$  değişimi.

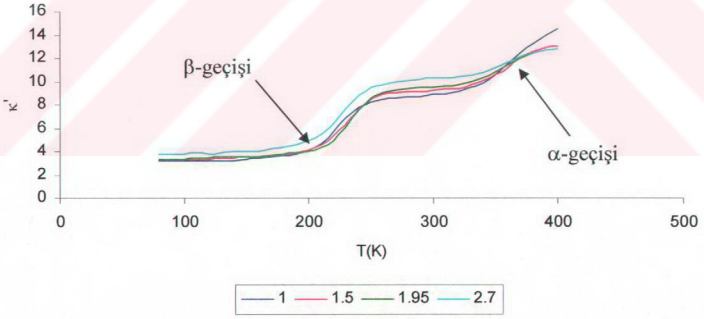
Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'den görüldüğü üzere,  $\kappa'(f)$  değişimindeki bükülme davranışı, sıcaklığın fonksiyonu olduğu kadar yönelme miktarının da fonksiyonudur. Bu ise, relaksasyon zamanının frekans ve sıcaklığa bağlılığının bir başka göstergesidir.

Örneklerin Şekil 7.3b ile verilen 100 Hz sabit frekanstaki  $\kappa'(T)$  değişimleri, Şekil 7.3a (Bölüm 4'de verilen Şekil 4.1b) ile kıyaslandığında ise, kullanılan sıcaklık aralığında iki farklı geçiş sürecinin olduğu görülmektedir. 100 Hz sabit frekans değeri için bu değişim Şekil 7.3'de görülmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak  $\kappa'(T)$  değişimlerinde, 200 ve 350 K'de başlayan ani artışlar iki ayrı relaksasyon sürecinden geçildiğinin açık bir kanıtıdır.



(a)

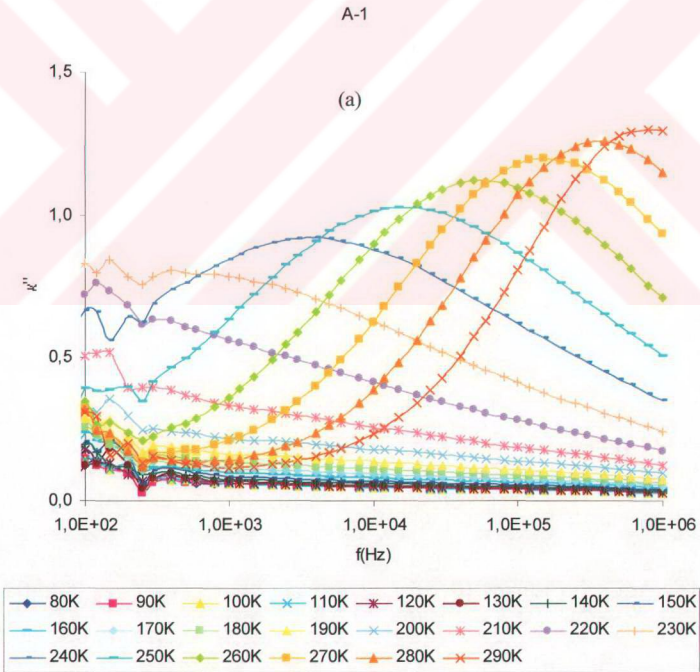
A-örneği (100 Hz sabit frekans)



(b)

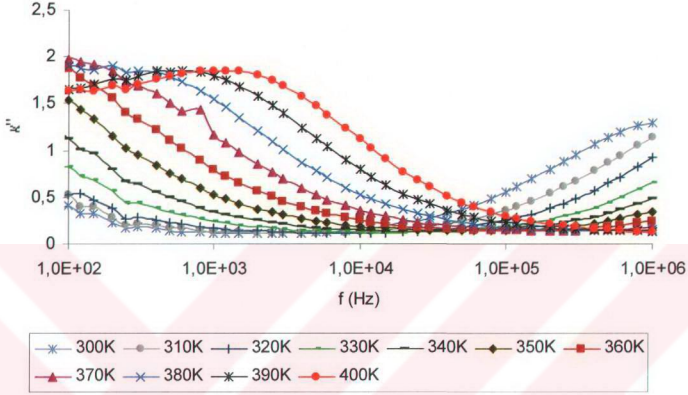
**Şekil 7. 3.** a) Sabit bir frekans için  $\epsilon'(T)$  değişimi, b) 100 Hz sabit frekans değerinde farklı uzama oranları için  $\kappa'(T)$  değerimi.

Şekil 7.4 ile verilen sabit sıcaklıktaki  $\kappa''(\log f)$  değişimlerine bakıldığında, eğer statik durumdan çok yüksek frekanslara tarama yapılabilseydi, tüm sıcaklıklara ait relaksasyon maksimumlarının görülebileceği söylenebilirdi. Ancak, relaksasyonlar hem sıcaklığa hem de frekansa bağlı olduğundan, kullanılan sıcaklık ve frekans aralığında bu maksimumlar ancak belli sıcaklıklar için elde edilebildi. Şekil 7.4,  $\kappa''(f)$  değişimini iki farklı sıcaklık bölgesi (80-290 K ve 300-400 K) için ayrı ayrı vermektedir. Bu iki bölge içinde birer relaksasyon süreci olduğunu tespit etmiştik. Söz konusu süreçler, bu bölgede  $\kappa''(f)$  değişiminde bir maksimum vererek kendilerini göstermektedir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi, süreçlerin her ikisinde de sıcaklık artarken maksimumların yüksek frekanslara doğru kaydığı gözlenmektedir. Bu, yine polimerlerde zaman sıcaklık eşdeğerliğinden kaynaklanmaktadır.



A-1

(b)



**Şekil 7. 4.** a) 80-300 K sıcaklık aralığı, b) 300-400 K sıcaklık aralığı için yönlendirilmemiş A örneğine ait  $\kappa''(f)$  değişimleri.

Şekil 7.4a ve Şekil 7.4b'den görüldüğü gibi, geçişlerin oluşum sıcaklıkları, frekans ve sıcaklığa bağlıdır. Benzer özellikler  $D(f)$  değişimlerinde de açıkça görülmektedir (Bkz. Şekil 6.37).

$\kappa''$  ve  $D'$ 'nin sıcaklığa bağlı değişimlerinden (Bkz. Şekil 6.39 ve Şekil 6.40) PVDF için 80-400 K sıcaklık ve 100 Hz-1 MHz frekans aralığında gözlenebilen iki ayrı relaksasyon sürecine sahip olduğu görülmektedir.

Yönlendirmenin, dielektrik sabiti ve dielektrik relaksasyon geçişleri üzerine etkilerini tartışmadan önce, yönlendirilmemiş PVDF örneğine ait bazı sonuçların literatür sonuçları ile kıyaslanması, hem yapılan çalışmanın doğruluğunu test etmek hem de kullanılan örneğin diğerlerinden farklılığını belirlemek açısından önemlidir.

Bir çok araştırmacı PVDF'de dielektrik soğurma ile çok sayıda çalışma yapmış ve sabit bir frekansta azalan sıcaklık sırasıyla  $\alpha, \beta, \gamma$  relaksasyon süreçlerini gözlemişlerdir (Wentink 1961, Kabin et al 1961, Ishida et al 1964, Peterlin and Holbrook 1965, Kakutani 1969, Sasabe et al 1969).

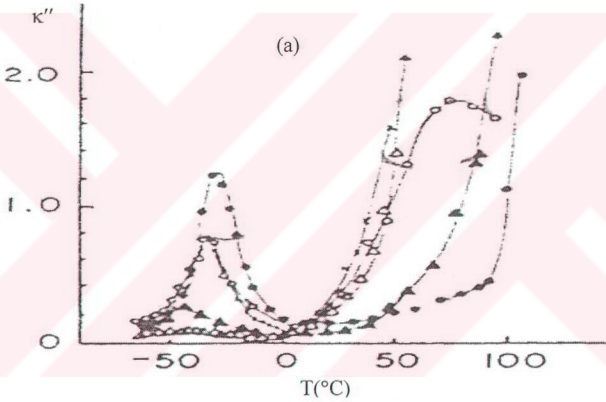
Peterlin and Holbrook (1965), 110 Hz'de ve 70°C'de gözlenen  $\alpha$ -soğurumunun, amorf zincir segmentlerinin Micro-Brownian hareketiyle ilişkili olduğunu öne sürmüşlerdir. Fakat Kakutani (1969) ve Sasabe et al (1969) daha sonra, yaptıkları NMR çalışmalarıyla,  $\alpha$ -soğurumunun kristalin bölgedeki moleküler hareketten kaynaklandığını belirlemişlerdir.

Yine Ishida et al (1964), Kakutani (1969) ve Sasabe et al (1969) yaptıkları çalışmalarda 110 Hz'de ve -40°C'de lokalize olan  $\beta$  soğurumunu gözlemişler ve bununda, amorf zincir segmentlerinin Micro-Brownian hareketiyle ilişkili olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu yorum, daha önceki yıllarda Mandelkern et al (1957) tarafından dilatometrik teknik verileri ile de yapılmıştı. Aynı alışanlar, 110 Hz'de ve -70°C'de lokalize olmuş diğer bir soğurum maksimumu buldular ve bu relaksasyonun da, hareketsiz duran ana zincir segmentlerinin yerel titreşimlerinden kaynaklandığını ne sürdüler.

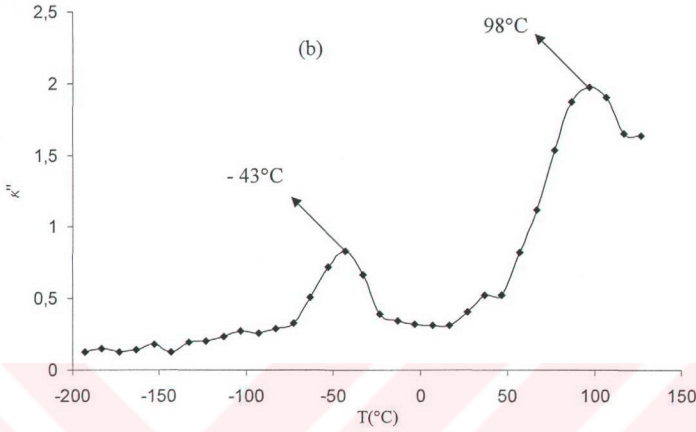
Callens et al (1976), zorlama relaksasyon deneyleri ve burulma sarkacı i sürtünme deneyleri yaparak, PVDF'nin relaksasyon davranışlarını araştırmış ve  $\alpha, \beta$  ve  $\gamma$  olmak üzere üç ana relaksasyon spektrumu gözlemişlerdir.  $\alpha$  relaksasyonun, kristalin bölgelerin erime noktasına yakın bir süreç olduğunu ve aktivasyon enerjisinin 1.4-2 eV düzeylerinde olduğunu belirlemişlerdir. Hatta, bu sürecin oluştuğu sıcaklık bölgesi, kristalin viskoelastik bölge olarak adlandırılmıştı. Yine  $\beta$  relaksasyonunun camsı geçiş sıcaklığına yakın olduğunu gözlemişler ve molekül zincir segmentlerinin Micro-Brownian hareketinden kaynaklandığını ne sürmüşlerdir.

Şekil 7.5a, Kakutani (1970)'nin yönlendirilmemiş, ancak kalıplanarak elde edilmiş PVDF filmlerinin 110 Hz sabit frekans değeri için, kompleks dielektrik sabitinin imajiner ( $\kappa''$ ) kısmının sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir.

Şekil 7.5b ise, çalışmada kullanılan yönlendirilmemiş PVDF örneğinin 100 Hz sabit frekans değerinde, kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının sıcaklıkla değişimini göstermektedir.



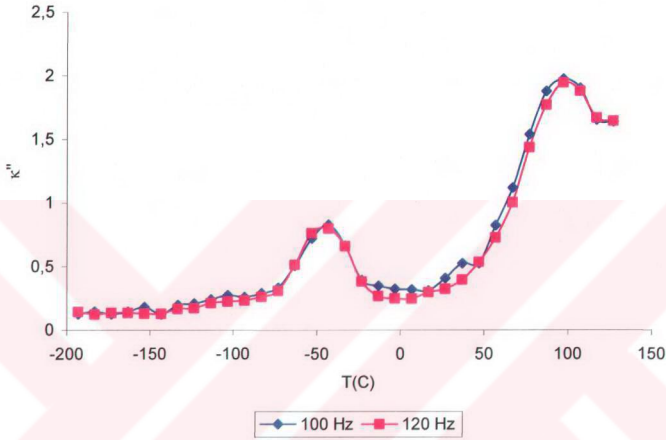




**Şekil 7. 5.** a) Kompleks dielektrik sabitinin imajiner ( $\kappa''$ ) kısmının, 110 Hz sabit frekansta sıcaklığa bağlı değişimi. (O) 1 (çekilmemiş film); (●) 2 (tek yönlü çekilmiş film); (7) 3 (DMMA çözeltilisinden dökme film); ( $\Delta$ ) 4 (kristal lifler); ( $\times$ ) 5 (DMFA çözeltilisinden dökme film) (Kakutani 1970), b) Bu çalışmada kullanılan yönlendirilmemiş PVDF örneğinin, 100 Hz sabit frekans değerinde kompleks dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 7.5a ve Şekil 7.5b karşılaştırıldığında, sayısal değer ve değişim biçimi bakımından oldukça benzerlik göstermektedir. Ancak geçişlerin oluşum sıcaklıkları arasında az da olsa farklılıklar vardır. Bu durum, iki çalışma arasındaki frekans farklılığından ve kullanılan PVDF örnekleri arasındaki farklı morfolojik yapılardan kaynaklanabilir. Kakutani (1970)'nin çalışmasında  $\beta$ -geçiş, 110 Hz frekans değeri için yaklaşık  $-34^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşirken, yapılan çalışmada 100 Hz frekans değeri için  $-43^\circ\text{C}$  civarında görülmektedir (Şekil 7.5).

Bu farkın, frekanstan ne ölçüde etkilendiğini belirleyebilmek amacıyla,  $\kappa''(T)$  değişimleri 100 Hz ve 120 Hz sabit frekans değerleri için Şekil 7.6'da karşılaştırılmıştır.

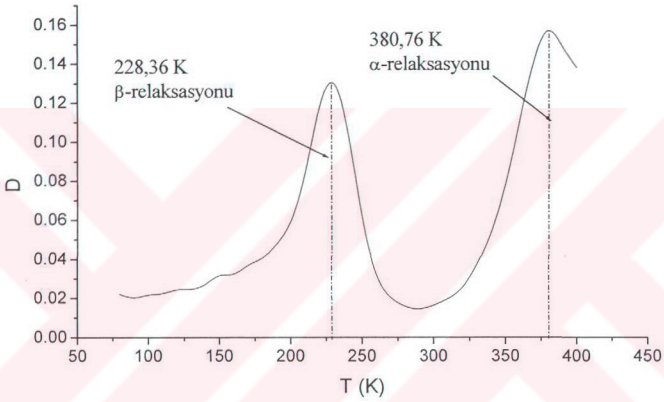


**Şekil 7. 6.** Yönlendirilmemiş PVDF örneği için, kompleks dielektrik sabitinin imajiner ( $\kappa''$ ) kısmının, 100 ve 120 Hz sabit frekansta sıcaklığa bağlı değişimi.

20 Hz'lik bir frekans farkı, relaksasyon geçiş sıcaklığında en çok 1 veya 2 °C'lik fark meydana getirmektedir. Buna göre, bu çalışma ile Kakutani (1970)'nin çalışmasında elde edilen  $\beta$ -geçişinin oluşum sıcaklıklarında görülen bu fark, kullanılan PVDF örneklerinin, morfolojik yapılarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

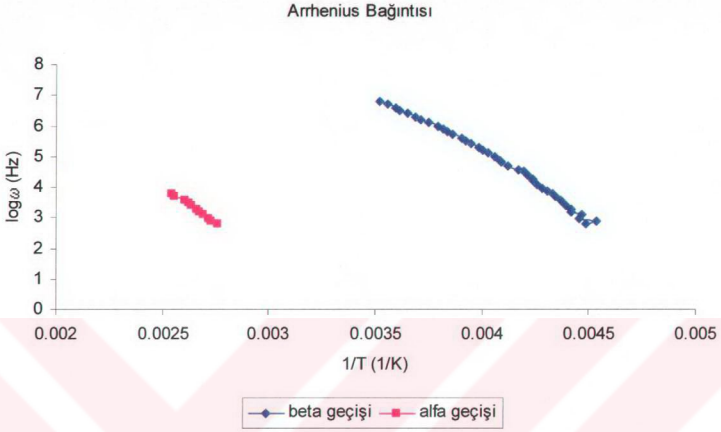
Geçişlerin aktivasyon enerjilerini de literatür değerleriyle karşılaştırmak, kullanılan malzemenin diğer malzemelerden farkını görmek açısından önemlidir. Yönlendirilmemiş PVDF örneği için aktivasyon enerjisinin nasıl hesaplandığı kısaca şu şekilde özetlenebilir;

Şekil 7.7’de görülen  $D(T)$  grafiği üzerinde, tüm frekanslar için  $\alpha$  ve  $\beta$ -geçişlerine ait pik maksimumlarına karşılık gelen sıcaklık değerleri belirlendi. Şekil 7.7’de bu işlem, örnek teşkil etmesi için sadece 500 Hz frekans değeri için gösterilmektedir. Bu işlemler tüm frekans değerleri için tekrar edilerek, hem  $\alpha$ -geçişi hem de  $\beta$ -geçişi için maksimum sıcaklık değerleri belirlenir.



**Şekil 7. 7.** Yönlendirilmemiş PVDF örneği için, 500 Hz sabit frekans değerinde kayıp faktörünün ( $D$ ) sıcaklığa bağlı değişimi.

Şekil 7.8, yönlendirilmemiş PVDF örneği için Arrhenius bağıntısı kullanılarak çizilen  $\log\omega^{-1}/T$  değişimini göstermektedir.



**Şekil 7. 8.** Yönlendirilmemiş PVDF’de  $\alpha$  ve  $\beta$ -geçişleri için  $\log\omega$ - $1/T$  değişimi.

Şekil 7.8’den görüleceği gibi,  $\alpha$ -relaksasyon süreci doğrusal bir değişim verirken, camsı geçişe karşılık gelen  $\beta$ -relaksasyon süreci doğrusallıktan az da olsa sapma göstermektedir. Bu sapma,  $\beta$ -relaksasyonunun,

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{AU}{kT}}$$

7.1

ile verilen Arrhenius bağıntısı ile tam olarak belirlenemeyeceğini göstermektedir.

Benzer bir sonuç, Samara (1992) tarafından da elde edilmişti. Arrhenius davranışından sapma, Williams-Landel-Ferry (WLF) ve Vogel-Fulcher (VF) tarafından öne sürülen bağıntılar ile anlaşılmaya çalışılmıştır (Callens et al 1976, Samara 1992).

$\beta$ -geçişinde gözlenen bu sapma, camsı geçiş sırasında pek çok zincir biriminin Micro-Brownian dönme ve öteleme hareketlerinden ileri gelen, birbirinden farklı

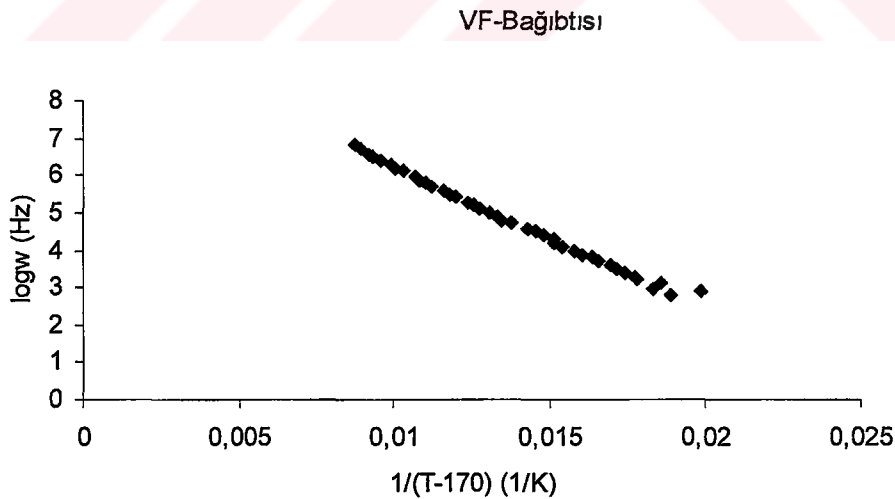
relaksasyon zamanlarının ve buna bağı olarak farklı sıcaklığın bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, Vogel-Fulcher (VF),  $\tau$ 'nın sonsuz genişlikte olan bir dağılıma karşılık gelen bir  $T_0$  referans sıcaklığını öngörmüşlerdir (Bkz. Ek E). Bu öngöründe  $T_0$ , relaksasyon süreçleri için dipolar donma sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır.

Bu yaklaşımda relaksasyon süresi, sürecin gerçekleştiği sıcaklık bölgesinde Arrhenius bağıntısı yerine, Vogel-Fulcher (VF)

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U}{k(T-T_0)}} \quad 7.2$$

bağıntısı kullanılmaktadır. Burada  $T_0$  referans sıcaklık değeri,  $\log\tau-(T-T_0)^{-1}$  grafiği düzgün doğrusal çıkıncaya kadar deneyerek elde edilir (Samara 1992).

Şekil 7.9, Vogel-Fulcher (VF) bağıntısı kullanılarak çizilen  $\log\omega-(T-T_0)^{-1}$  değişimini göstermektedir.



**Şekil 7. 9.** Yönlendirilmemiş PVDF’de  $\beta$  geçişi için  $\log\omega-1/(T-T_0)$  değişimi

Burada, denemeler sonucunda referans sıcaklığı  $T_0 = 170$  K olarak bulunmuştur.  $T_0$  için önerilen bir başka ifade ise, Ratner and Nitzan (1989) tarafından  $T_0 = T_g - 50$ K

şeklindedir. Buna göre, yönlendirilmemiş PVDF için  $T_g$  cam geçiş sıcaklığını yaklaşık 230 K alırsak,  $T_0$  için 180 K değeri bulunur. Bu değer de çalışmada bulunan değere (170 K) oldukça yakındır.

Görüldüğü gibi  $\beta$ -relaksasyon süreci bu kez Arrhenius bağıntısına kıyasla oldukça lineerdir (Şekil 7.9).

$\alpha$  ve  $\beta$  geçişleri için Arrhenius bağıntısından elde edilen değerler Tablo 7.1'de,  $\beta$ -geçiş için Vogel-Fulcher (VF) bağıntısından elde edilen aktivasyon enerji değerleri ise Tablo 7.2'de tüm örnekler için verilmektedir.

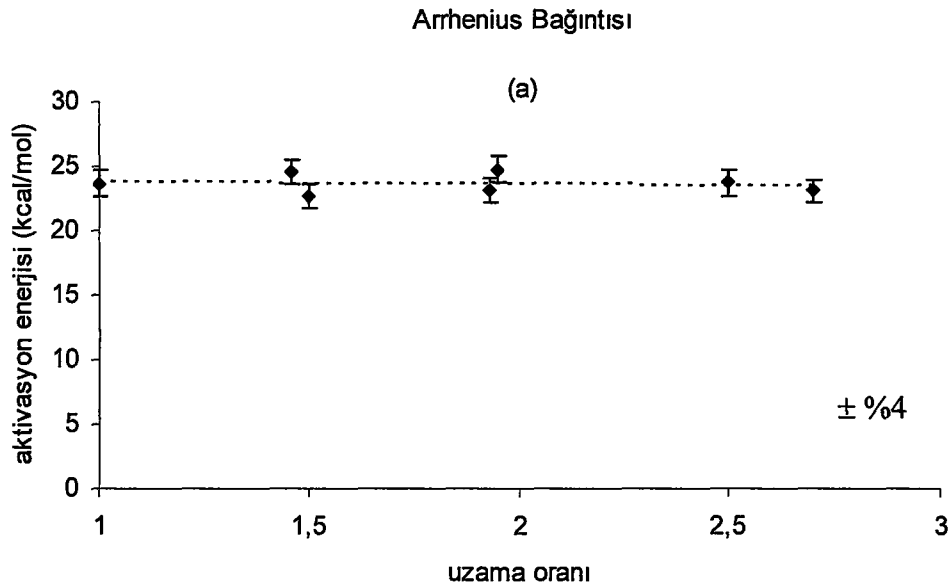
**Tablo 7. 1.** A ve B örnekleri için Arrhenius bağıntısı ile hesaplanan  $\alpha$  ve  $\beta$ -relaksasyon geçişlerine ait Aktivasyon enerjileri.

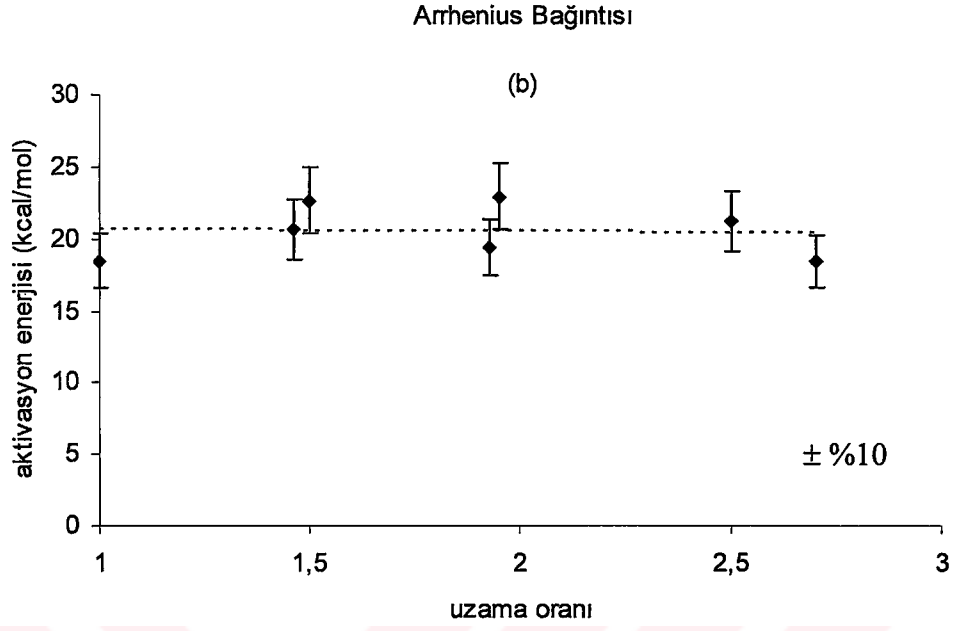
<b>A-çekme örneği</b>	<b>Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol)</b>	<b>Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol)</b>
<b><math>\lambda</math>(uzama oranı)</b>	<b><math>\beta</math>-geçiş</b>	<b><math>\alpha</math>-geçiş</b>
1	18.48 ± 0.24	23.66 ± 0.3
1.5	22.66 ± 0.29	22.67 ± 0.29
1.95	22.93 ± 0.3	24.73 ± 0.32
2.7	18.38 ± 0.24	23.05 ± 0.3
<b>B-çekme örneği</b>	<b>Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol)</b>	<b>Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol)</b>
<b><math>\lambda</math>(uzama oranı)</b>	<b><math>\beta</math>-geçiş</b>	<b><math>\alpha</math>-geçiş</b>
1	18.48 ± 0.24	23.66 ± 0.3
1.46	20.68 ± 0.27	24.51 ± 0.32
1.93	19.37 ± 0.25	23.11 ± 0.3
2.5	21.16 ± 0.27	23.67 ± 0.31

**Tablo 7. 2.** A ve B örnekleri için VF bağıntısı ile hesaplanan  $\beta$ -relaksasyon geçişlerine ait Aktivasyon enerjileri.

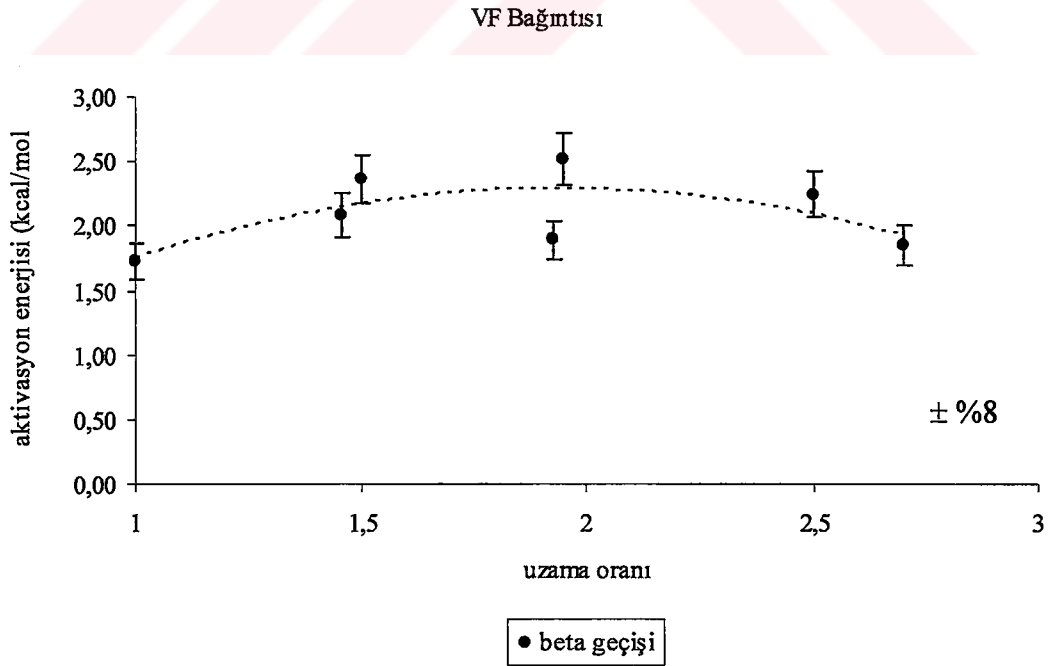
A-çekme örneği $\lambda$ (uzama oranı)	Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol) $\beta$ -geçiş
1	$1.72 \pm 0.02$
1.5	$2.36 \pm 0.03$
1.95	$2.52 \pm 0.03$
2.7	$1.85 \pm 0.02$
B-çekme örneği $\lambda$ (uzama oranı)	Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol) $\beta$ -geçiş
1	$1.72 \pm 0.02$
1.46	$2.08 \pm 0.02$
1.93	$1.89 \pm 0.02$
2.5	$2.24 \pm 0.02$

Tablo 7.1 ve Tablo 7.2’de verilen tüm uzama oranları için, geçişlere ait aktivasyon enerjilerindeki değişim sırasıyla, Şekil 7.10 ve Şekil 7.11’de görülmektedir.





**Şekil 7. 10.** a)  $\alpha$  -geçişi, b)  $\beta$ -geçişi için aktivasyon enerjilerinin uzama oranıyla değişimi.



**Şekil 7. 11.**  $\beta$ -geçişleri için aktivasyon enerjilerinin uzama oranıyla değişimi.



Tablo 7.3 ve Tablo 7.4, sırasıyla Arrhenius ve VF bağıntılarına göre hesaplanan geçişlere ait aktivasyon enerjilerinin, literatür değerleri ile karşılaştırmasını vermektedir. Karşılaştırma için yönlendirilmemiş örnekler esas alınmıştır. Çünkü, literatürde yönlendirilmiş PVDF ile ilgili sayısal bir veri yoktur.

**Tablo 7. 3.** Yönlendirilmemiş PVDF için, Arrhenius bağıntısı ile hesaplanan  $\alpha$  ve  $\beta$ -geçişlerine ait aktivasyon enerjilerinin, literatür değerleri ile karşılaştırılması.

Test Koşulları	Yönlendirilmemiş PVDF film	Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol) $\beta$ -geçışı	Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol) $\alpha$ -geçışı	Kullanılan Teknik
Sabit sıcaklık ve basınç	Kakutani (1970)	28.27	26.90	Dielektrik ölçüm
Sabit sıcaklık ve basınç	Hronsky and Murin (2002)	13.63	9.59	TSDC, DMA
Sabit sıcaklık, farklı basınç	Samara (1992)	2.2 (1 bar için)		Dielektrik ölçüm
Sabit sıcaklık ve basınç	Bu çalışma	18.48 ve 1.72	23.66	Dielektrik ölçüm

**Tablo 7. 4.** Yönlendirilmemiş PVDF için, VF bağıntısı ile hesaplanan  $\beta$ -geçişlerine ait aktivasyon enerjilerinin, literatür değerleri ile karşılaştırılması.

Test Koşulları	Yönlendirilmemiş PVDF film	Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol) $\beta$ -geçışı	Kullanılan Teknik
Sabit sıcaklık, farklı basınç	Samara (1992)	2.2 (1 bar için)	Dielektrik ölçüm
Sabit sıcaklık ve basınç	Bu çalışma	1.72	Dielektrik ölçüm

Görüldüğü gibi,  $\alpha$  ve  $\beta$  geçişleri için elde edilen değerler farklılıklar göstermektedir. Bu farklar, temelde iki nedene bağlanabilir;

Bunlardan ilki, yapılan çalışmalarda hangi deneysel tekniklerin kullanıldığı ve test koşullarının neler olduğudur. Çalışmada ölçümler sabit sıcaklık ve basınç altında yapılmış olup, dipolar yönelme, doğrudan dış alan uyarımı ile elde edilmiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi ise, dipolar aktivasyon enerjisidir.

Test koşullarının önemi, Arrhenius bağıntısında kullanılan enerjinin sadece dipolar enerjiye mi eşit olduğu, yoksa bu enerjinin entalpiye mi, ya da Gibbs serbest enerjisine mi eşit olduğu da önemlidir. Çünkü, Arrhenius bağıntısındaki aktivasyon enerjisi, koşullara göre farklı değerler almaktadır. Bu, Tablo 7.3'den de görülmektedir.

İkinci neden ise, çalışmada kullanılan malzemenin morfolojik yapısı (amorf ve kristalinlik oranı,  $\alpha$  ve  $\beta$  formları) gibi parametrelere bağlanabilir. Gerek aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasındaki yaklaşık %1-2 civarında bir belirsizlik (Bkz. Ek F), gerekse bu hesaplama için kullanılan, kayıp faktörü ölçümlerinden kaynaklanan yaklaşık %5'lik belirsizlikler (Bkz Ek C), Şekil 7.10 ve Şekil 7.11'de görülen daha büyük farklar (%8-10) göz önüne alındığında, morfolojik yapının ne denli etkili olduğu görülmektedir.

Şekil 7.10'dan da görüldüğü gibi, her iki sürecin ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) aktivasyon enerjileri yönlendirme ile pek değişmemektedir. Oysa, yönlendirme ile amorf bölgedeki serbest hacimde oluşacak değişimin, dipolar hareketin aktive edilmesini zorlaştırması beklenir. Ancak, grafiklerden görüldüğü gibi bu değişim belirgin değildir.

Şekil 7.11 ile verilen  $\beta$ -geçişinin VF bağıntısıyla elde edilen aktivasyon enerjisinde önce biraz artma eğilimi, yüksek uzama oranlarında ise tekrar bir azalma eğilimi gözlenmektedir.

Şekil 7.10b'de, Arrhenius bağıntısı kullanılarak hesaplanan  $\beta$ -geçişine ait aktivasyon enerjilerindeki belirsizlik (%10), Şekil 7.11'de ki VF bağıntısıyla hesaplanan  $\beta$ -geçişine ait aktivasyon enerjilerindeki belirsizlikten (%8) genelde daha fazla olduğu göze çarpmaktadır. Buna göre,  $\beta$ -geçışı için aktivasyon enerjilerinin VF bağıntısıyla daha uyumlu olduğu söylenebilir.

Kristalin bölgedeki küçük molekül zincirlerinin hareketleriyle ilgili  $\alpha$ -relaksasyon geçişine ait aktivasyon enerjisi,  $\beta$ -geçişine göre daha yüksek olmakla birlikte yönelme ile fazla değişmediği gözlenmektedir. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılan veri sayısı, önceden yapılan referans çalışmalarında olduğu gibi az sayıda değildir (Kakutani 1970, Hronsky and Murin 2002, Samara 1992). Özellikle  $\beta$ -relaksasyonu için yeterli düzeyde veri elde edilmiş ve bu da, aktivasyon enerjisi hesabında, hatayı en az düzeye indirmiştir.

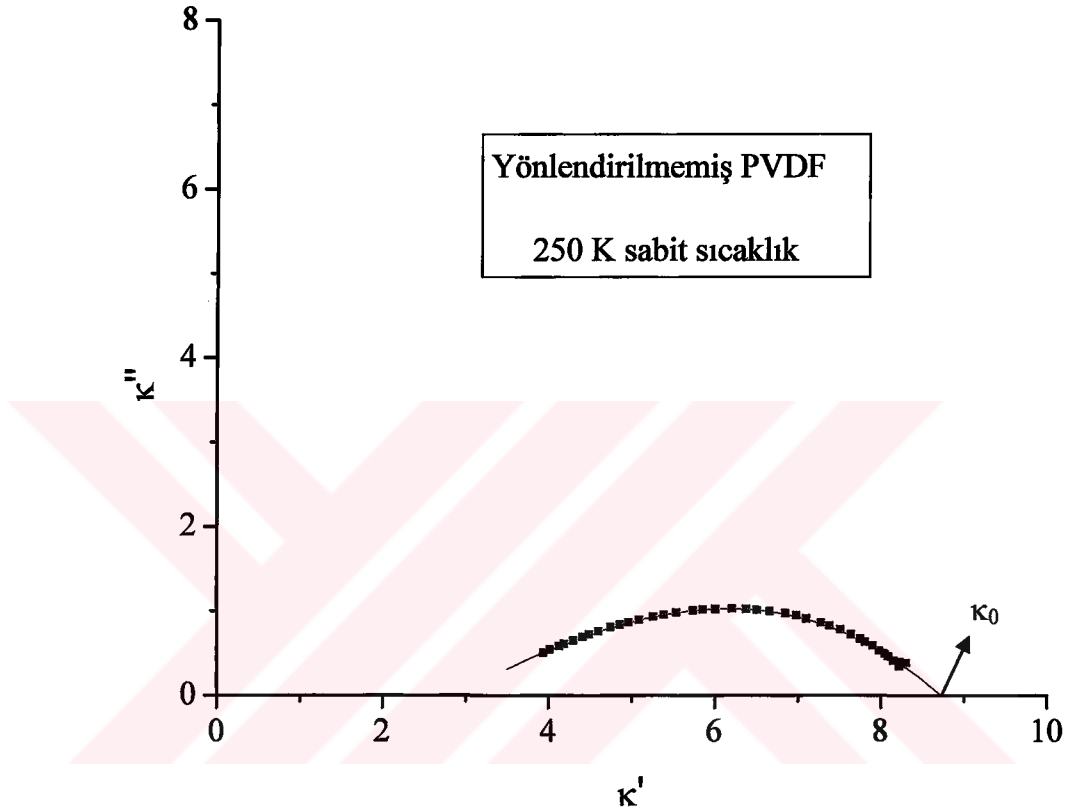
Eğer, yönlendirme işlemi daha düşük sıcaklıklarda yapılabilseydi, aktivasyon enerjisinde değişimler rahatlıkla gözlenebilirdi. Çünkü, daha düşük sıcaklıkta yapılacak yönlendirmede sıcaklığın etkisiyle bir akma olmaksızın şekil değişimi etkisi, amorf bölgede doğrudan moleküler yönelmeyi sağlayacaktı. Ancak, bu kez PVDF'de  $\beta$ -kristal formu (polar yapıda) ortaya çıkacaktı. Bu durumda, yapıda iki ayrı kristal modifikasyonu oluşacağından yorum yapmak daha da zorlaşacaktı.

Sonuç olarak, yapılan çekme işlemi, amorf kesir içindeki spesifik hacmi pek değiştirmeyen bir amorf yönelme ve kristalin bölgedeki kristal modifikasyonunu değiştirmeden kristalin kesri artırıcı bir etki sağlamıştır. Bu görüş, x-ışınımı kırınım yöntemi ve DSC tekniği ile de doğrulanmıştır.

Ayrıca, relaksasyon zamanının uzama oranına bağlı değişimini incelemek, yapılan bu yorumlar için oldukça önemlidir. Ancak, öncelikle relaksasyon zamanının nasıl hesaplandığının verilmesi gerekmektedir. Bu hesaplama için, hem Bölüm 4'te hem de Ek A'da verilen daire diyagramı (Cole-Cole modeli) kullanılmıştır.

Relaksasyon zamanının hesaplanması için, çok daha kolay ve duyarlı bir yöntem daha vardır. Bu yöntem için, Şekil 4.1a ile verilen imajiner dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimi kullanılır (Bkz. Bölüm 4). Ancak, bu çalışmada söz konusu yöntem, kullanılandan çok daha geniş frekans aralığını ( $10^{-3}$  Hz- $10^9$  Hz) gerektirmektedir. Bu da, günümüz koşullarında tek bir LCR metre ile yapılması mümkün değildir. Bu nedenle, relaksasyon zamanı Cole-Cole modeli kullanılarak hesaplandı.

Şekil 7.12’de, böyle bir çizim 250 K sabit sıcaklıkta, yönlendirilmemiş PVDF için görülmektedir. Bu sabit sıcaklık değeri (250 K), yaklaşık bir daire biçiminin görülebildiği çok az sayıdaki sıcaklık değerleri içinden keyfi olarak seçilmiştir.



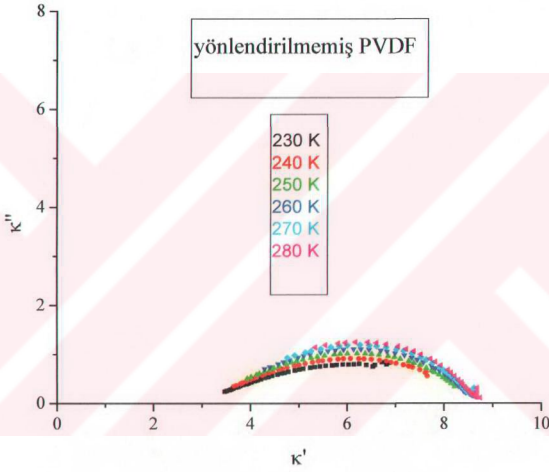
Şekil 7. 12. 250 K sabit sıcaklıkta, yönlendirilmemiş PVDF için çizilen daire diyagramı.

Origin 6.1 çizim programı kullanılarak, statik durumdaki  $\kappa_0$  dielektrik sabitinin

değeri belirlendikten sonra,  $\left| \frac{v}{u} \right| = \left| \frac{\kappa' - \kappa_0}{\kappa''} \right| = \omega\tau$  ifadesinde yerine yazılır ve böylece

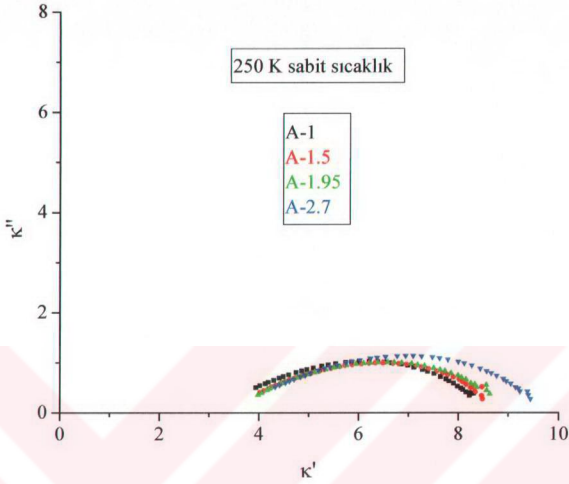
relaksasyon zamanı  $\tau$  hesaplanır. Burada,  $\kappa'$  ve  $\kappa''$  belirli bir  $\omega$  frekansındaki reel ve imajiner dielektrik sabitleridir. Farklı uzama oranlarına sahip diğer örnekler için relaksasyon zamanları, yine Şekil 7.12 ile verilen yöntem kullanılarak hesaplandı.

Her sıcaklık ve frekansta geçişin tüm spektrumu ortaya çıkmadığından, sadece  $\beta$ -geçişinin rahatlıkla görülebildiği birkaç sıcaklık (230,240, 250, 260, 270 ve 280 K) için daire diyagramı çizildi (Şekil 7.13). Söz konusu sıcaklık değerleri için,  $\kappa_0$  değerleri birbirine oldukça yakın olduğundan, bu sıcaklık değerlerinin tümü için tek bir  $\kappa_0=8.69$  değeri kullanıldı.



**Şekil 7. 13.** Yönlendirilmemiş PVDF için farklı sıcaklıklarda çizilen daire diyagramı.

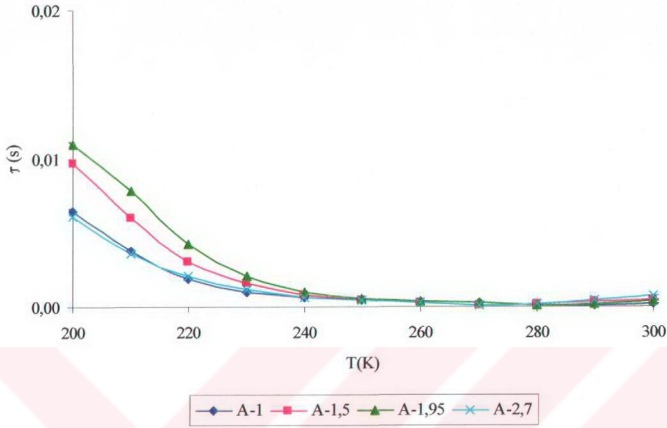
Relaksasyon geçişinin üzerine uzama oranının ve dolayısıyla yönelmenin etkisini göstermek için 250 K'de çizilen daire diyagramları Şekil 7.14'te gösterilmiştir.



**Şekil 7. 14.** 250 K sabit sıcaklıkta, A çekme örnekleri için çizilen daire diyagramları.

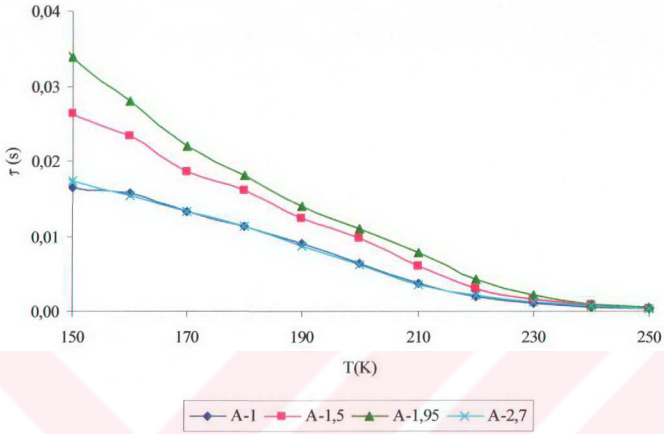
Şekil 7.14 ile verilen daire diyagramlarında, yönelmenin  $\kappa'$  ve  $\kappa''$  üzerine etkisinin sistematik olduğu net olarak görülmektedir.

Relaksasyon zamanının sıcaklığa bağlı değişimleri ise, farklı uzama oranlarına sahip örnekler için Şekil 7.15'te verildi. Burada sıcaklık aralığı olarak, 200-300 K seçildi. Çünkü, bu sıcaklık aralığı için  $\kappa_0$  değerinin belirlenmesinde yapılacak hata minimum düzeydedir.



Şekil 7. 15. A çekme örneği için, relaksasyon zamanının sıcaklığa bağlı değişimleri.

Geniş bir sıcaklık aralığında relaksasyon zamanının değişiminin çizilebilmesi için,  $\kappa_0$  değerinin her sıcaklık için ayrı ayrı belirlenmesini gerekmektedir. Düşük sıcaklıklarda, daire diyagramı tam olarak gözlenmemektedir. Ancak, eğrilik sabit kalmak koşuluyla çizilen dairelerden  $\kappa_0$  değeri ancak tahmin edilebilir. Bu şekilde elde edilen  $\kappa_0$  değerleri kullanılarak düşük sıcaklıklar için (150-250 K) relaksasyon zamanının sıcaklıkla değişimi Şekil 7.16'da verilmiştir.

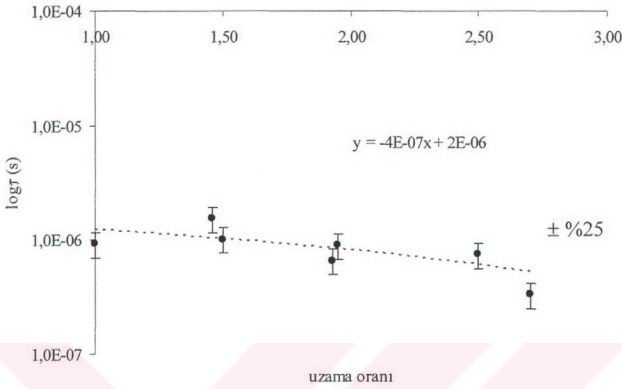


**Şekil 7. 16.** (150-250 K) sıcaklık aralığı için, A çekme örneğine ait relaksasyon zamanının sıcaklığa bağlı değişimleri.

Şekil 7.16'dan da görüldüğü gibi, relaksasyon zamanı sıcaklıkla eksponansiyel bir azalma göstermektedir. Bu ise beklenen bir sonuçtur.

Yönelmenin, yapının tümünde (kristalin bölge, kristal-amorf ara bölge ve amorf bölge) spesifik hacmi azaltacağından, dipolar hareketi zorlaştıracaktır. Bu ise, doğal olarak relaksasyon zamanını uzama oranıyla azaltacaktır. Oysa, Şekil 7.17'de bunun tam tersi görülmektedir. Hem bizim öngörmediğimiz hem de x-ışını kırınım ve DSC sonuçlarından görüldüğü gibi, yönelme sonucu amorf bölgenin spesifik hacminde pek değişme olmamıştır. Yönlendirme ile kristal-amorf ara fazındaki kuyruk molekülleri kristalin bölgeye katılmıştır. Bu katılım sonucu, daha düzenli bir yapı oluşmuş ve amorf bölgedeki molekül zincirleri üzerinde bulunan dipollerin hareketini engelleyen kristal-amorf ara fazındaki düzensizlik ortadan kalkmıştır. Böylece, relaksasyon zamanı uzama oranıyla azalmıştır.





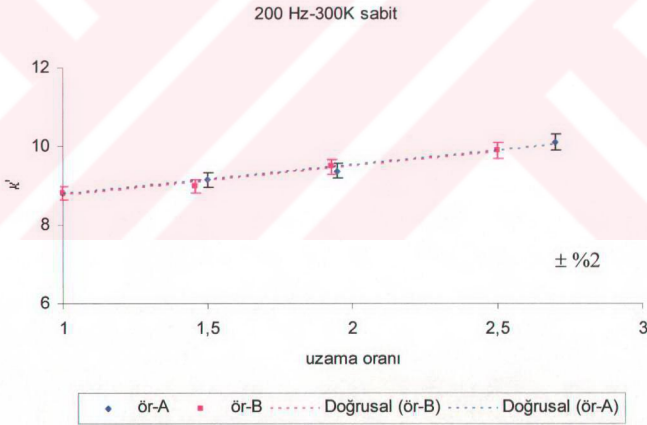
**Şekil 7.17.** 250 K sabit sıcaklık için relaksasyon zamanının uzama oranına bağlı değişimi.

Relaksasyon zamanı ile uzama oranı arasındaki ilişki, Şekil 7.17'den görüldüğü gibi  $\log \tau = b - a\lambda$  şeklindedir. Burada a ve b parametreleri sırasıyla,  $a = 4 \times 10^{-7}$  ve  $b = 2 \times 10^{-6}$  dır. Bu değişim tüm uzama oranları için verilmiştir. Her bir örnek grubu için ayrı ayrı değişimler çizildiğinde, söz konusu parametrelerin değerleri, A çekme örnekleri için  $a = 4 \times 10^{-7}$ ,  $b = 1 \times 10^{-6}$  ve B çekme örnekleri için  $a = 3 \times 10^{-7}$   $b = 1 \times 10^{-6}$  şeklinde bulundu. Bu parametrelerin her iki çekme örneği için de çok yakın olması, bu fonksiyonel değişimin hem sistemetik olması hem de tekrarlanabilirliği açısından önemlidir.  $\log \tau = b - a\lambda$  ifadesi dikkate alındığında, relaksasyon zamanının uzama oranına bağlılığı,  $\tau = ce^{-d\lambda}$  şeklinde de ifade edilebilir. Burada, c ve d, sabitlerdir.

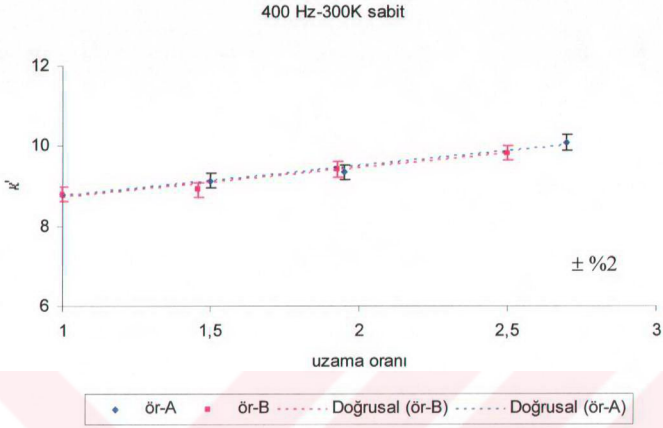
Yönelme ile, amorf bölgede ve kristal-amorf ara fazındaki molekül zincirlerinde oluşan daha düzenli yapıda, olası dipolar hareket sonucu oluşan moleküler hareketin daha rahat olduğu görülmektedir. Burada, dış alan ile oluşturulan moleküler harekette, tam geçiş sıcaklığında uzama oranının etkisi ortaya çıkmaktadır.

Daha düşük sıcaklıkta yönlendirme yapılabilse ve daha yüksek uzama oranlarına çıkılabileseydi, bu kez hem kristalin bölgenin fazında bir değişim ( $\beta$ -kristalin faz oluşumu) hem de yüksek düzeyde bir amorf yönelim görülebilecekti. Bu durumda, Şekil 7.17’de gözlenenenden daha farklı bir değişim ortaya çıkacaktı.

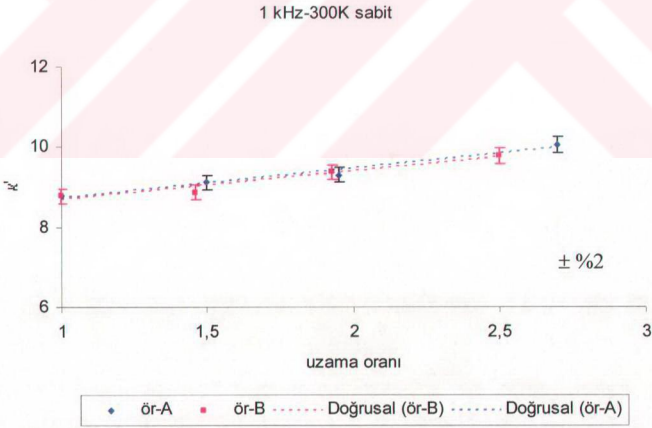
Aktivasyon enerjilerini fazla değiştirmeyen bu yönlendirmenin, dielektrik özellikleri ve dielektrik relaksasyon davranışını nasıl etkilediği bu çalışmanın esas konusudur. Şekil 7.18, reel dielektrik sabitinin uzama oranına bağlı değişimini hem A hem de B çekme örnekleri için göstermektedir. Burada, sıcaklık olarak 300 K ve 350 K özellikle seçilmiştir. Her iki sıcaklık değeri de, iki relaksasyon geçişinin arasındadır. Her iki relaksasyonun gözleendiği bu sıcaklık aralığında üç ayrı frekans (200 Hz, 400 Hz ve 1 kHz) değeri özellikle seçildi.



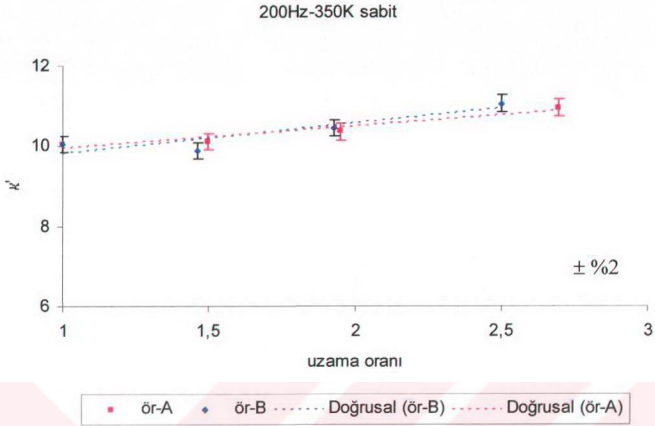
**Şekil 7.18a.** A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.



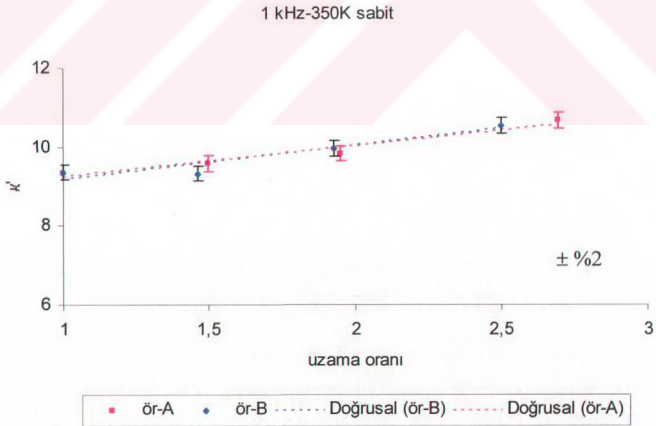
**Şekil 7.18b.** A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.



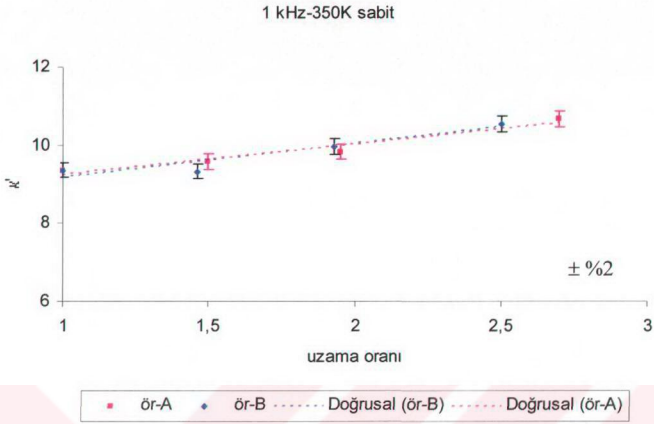
**Şekil 7.18c.** A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.



**Şekil 7.18d.** A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.



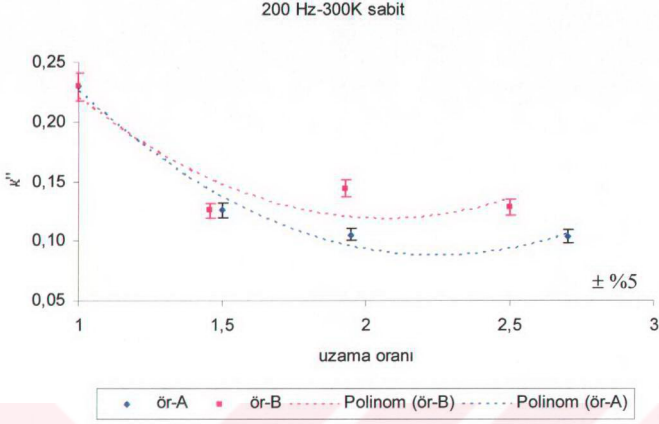
**Şekil 7.18e.** A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.



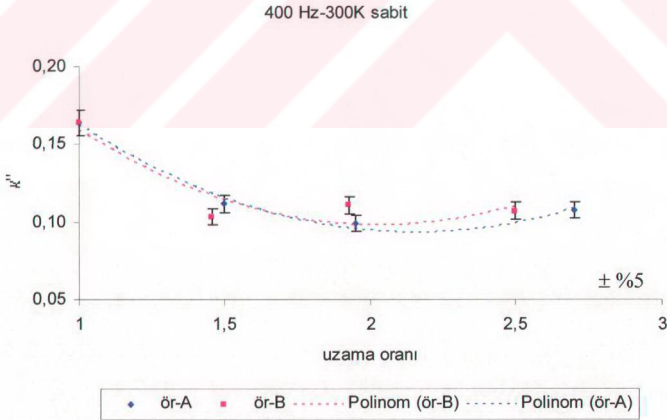
**Şekil 7.18f.** A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.

Şekil 7.18'deki grafiklerde görüldüğü gibi, frekans değeri ne olursa olsun yapının iki relaksasyondan uzak olduğu kararlı bölgede, reel dielektrik sabiti, uzama oranıyla doğrusal olarak artmaktadır. Reel dielektrik sabitindeki artış doğal olarak, çekme etkisiyle amorf ve kristalin bölgelerde ana zincir segmenti üzerinde bulunan C-F dipollerinin oluşturduğu dipol segmentlerin yönelerek ortalama dipol momentleri arttırmasından kaynaklanmaktadır.

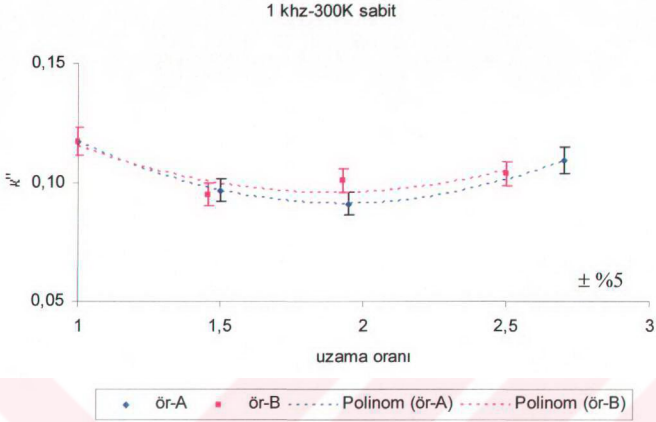
Şekil 7.19, belirlenen sıcaklık ve frekanslarda kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının, uzama oranına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi imajiner kısım, uzama oranıyla hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu azalma, hem A hem de B örneklerinde açıkça görülmektedir.



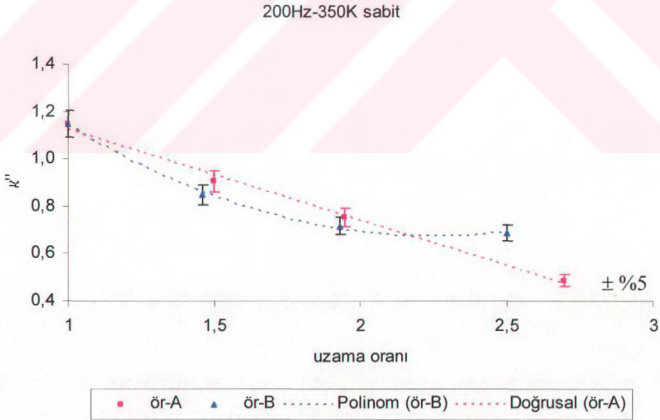
**Şekil 7.19a.** A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.



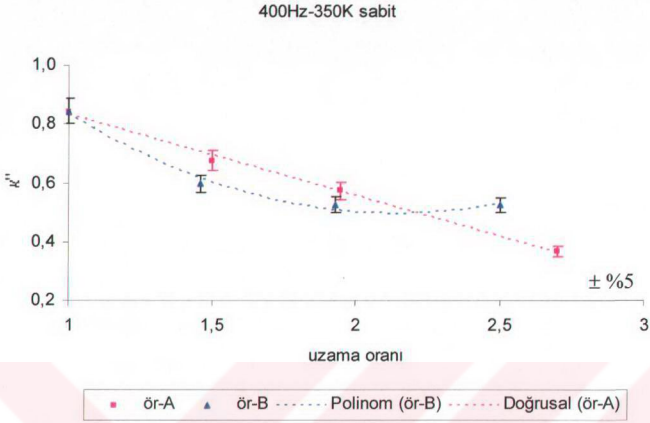
**Şekil 7.19b.** A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.



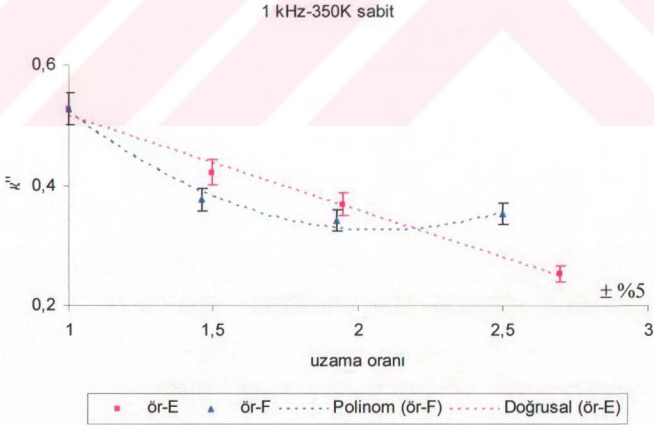
**Şekil 7.19c.** A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.



**Şekil 7.19d.** A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.



**Şekil 7.19e.** A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.

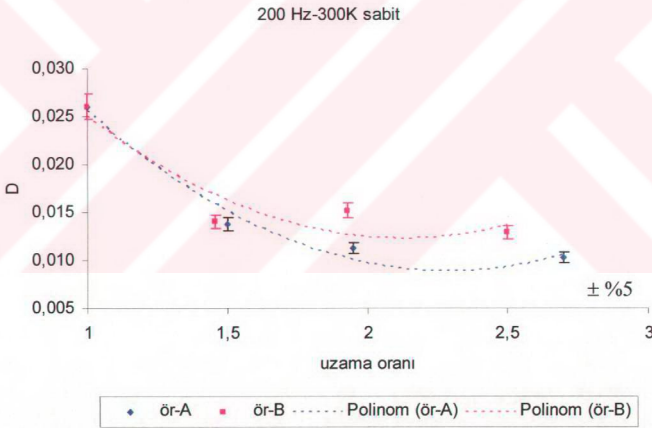


**Şekil 7.19f.** A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ( $\kappa''$ ) uzama oranlarına bağlı değişimi.

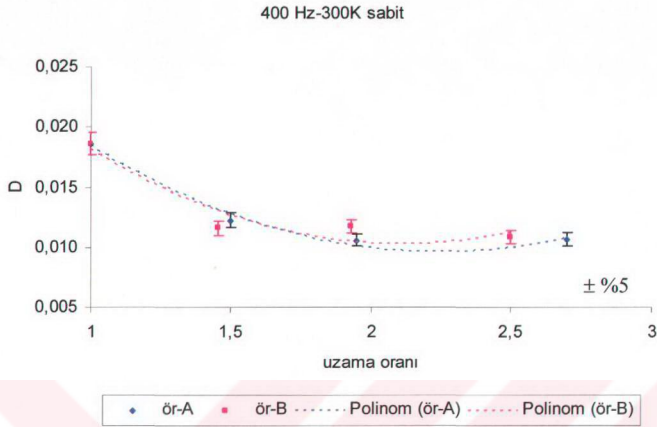


Yönlendirme işlemiyle, molekül zincirlerinin amorf bölgede var olan karma karışık bir yumak görünümünden daha düzenli bir yapıya geçmesi, kristalin kısımda bulunan kuyruk bölgelerindeki moleküllerin kristalin bölgeye dahil olması ile, elektrik alanla sisteme verilen enerjinin daha az kaybolmasına ve dipoller içinde potansiyel enerji halinde depo edilmesine neden olmaktadır.

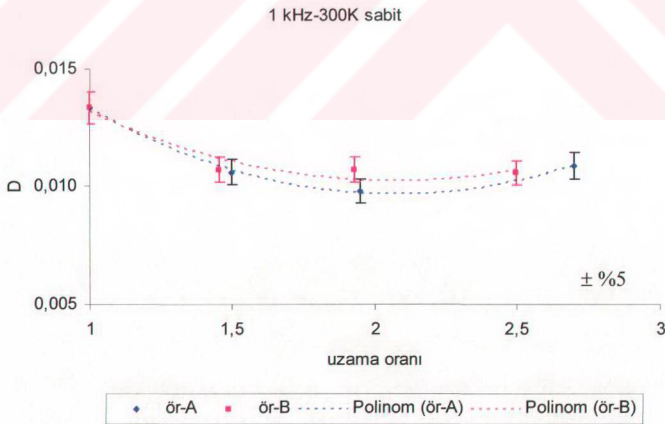
Bu düşüncelerin, kayıp faktörünün uzama oranına bağlı değişimine bakıldığında geçerli olduğu görülmektedir.  $\tan\delta = D = \kappa''/\kappa'$  olarak tanımlanmıştır. Buna göre,  $D'$  de hem  $\kappa'(\lambda)$  hem de  $\kappa''(\lambda)$  bağımlılığı vardır. Ancak  $D(\lambda)$ 'nın sıcaklıkla azalma eğiliminde olması,  $\kappa''(\lambda)$ 'nın baskın olmasından kaynaklanmaktadır.  $D(\lambda)$  değişiminin 300 K ve 350 K'deki durumları Şekil 7.20'de verilmektedir.



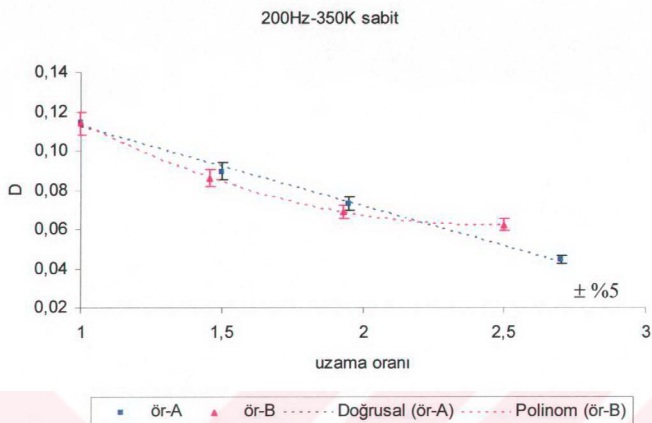
**Şekil 7.20a.** A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.



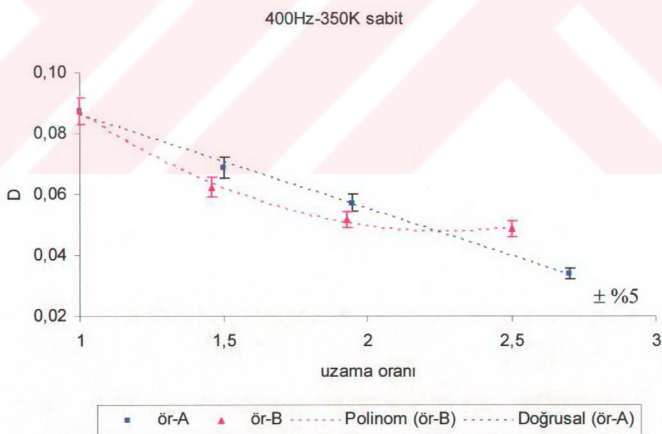
**Şekil 7.20b.** A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.



**Şekil 7.20c.** A ve B örnekleri için 300 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.

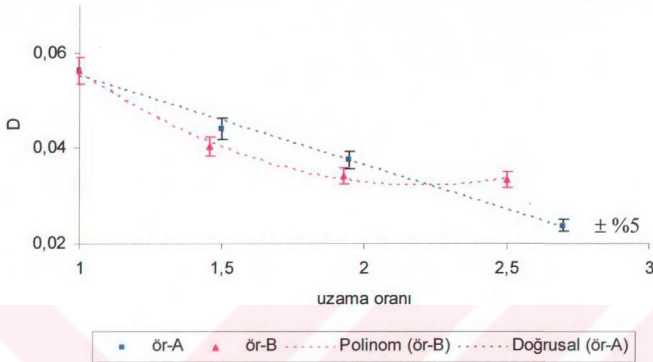


**Şekil 7.20d.** A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 200 Hz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.



**Şekil 7.20e.** A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 400 Hz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.

1 kHz-350K sabit



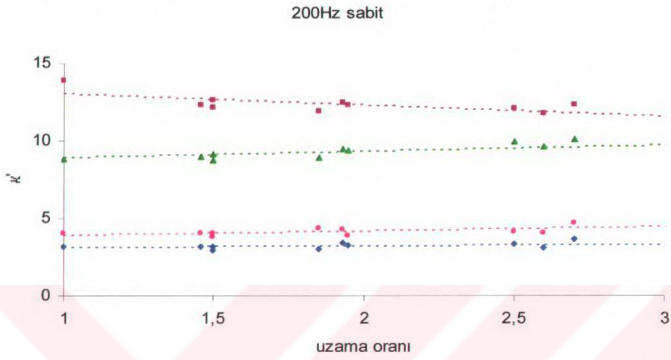
**Şekil 7.20f.** A ve B örnekleri için 350 K sabit sıcaklıkta, 1 kHz frekans değeri için kayıp faktörünün (D) uzama oranlarına bağlı değişimi.

Kayıp faktörünün uzama oranına bağlılığını gösteren Şekil 7.20'de ki grafikler, dielektrik sabitinin imajiner kısmı için çizilen Şekil 7.19 grafiklerine oldukça benzemektedir.  $D = \kappa''/\kappa'$  ifadesine göre bu zaten beklenen bir durumdur.

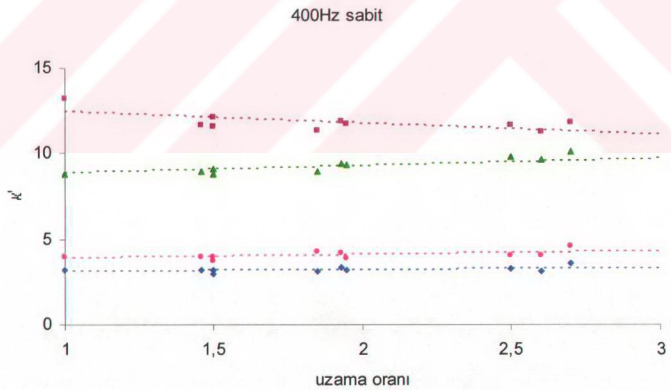
Kayıp faktörünün uzama oranıyla azalması, yönelme sonucu oluşan daha düzenli yapının dipol momentlerinin, elektrik alan etkisiyle daha rahat yönelebileceği ortam yaratabildiğini ve uzama oranının artmasıyla elektrik alan enerjisinin daha fazlasının dipolar enerji olarak depo edildiğini göstermektedir. PVDF'nin dielektrik sabitlerinin uzama oranına bağlı değişimlerine geniş bir sıcaklık bölgesinde bakıldığında, reel ve imajiner kısımlarının sıcaklıktan şiddetle etkilendiği görülmektedir. Bu etki, iki şekilde ortaya çıkmaktadır.

Birincisi, her sıcaklıkta var olan ve dipollerin termal enerjiden aldıkları kinetik enerji ile rasgele titreşim halinde olmalarıdır. Bu ise, etkin dipol momentin azalmasına neden olur. İkinci etki, sıcaklığın artmasıyla spesifik hacimdeki artışa bağlı olarak molekül zincirlerinin elektrik alandan ötürü daha rahat dönme hareketi

yapabilmeleridir. Sıcaklığın artmasıyla reel dielektrik sabitinin sürekli olarak artması ikinci etkinin daha baskın olduğunu göstermektedir (Şekil 7.21).



(a)

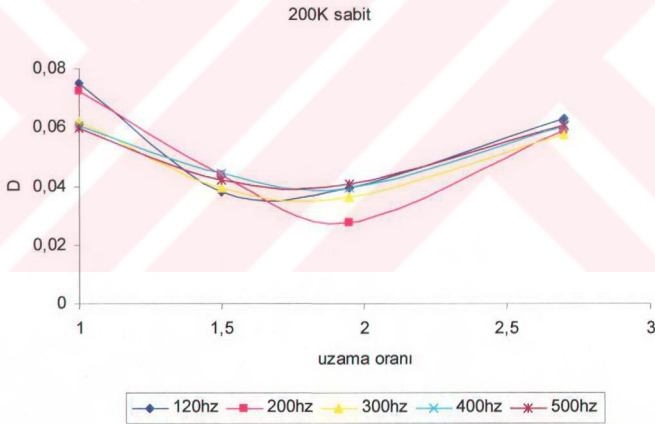


(b)

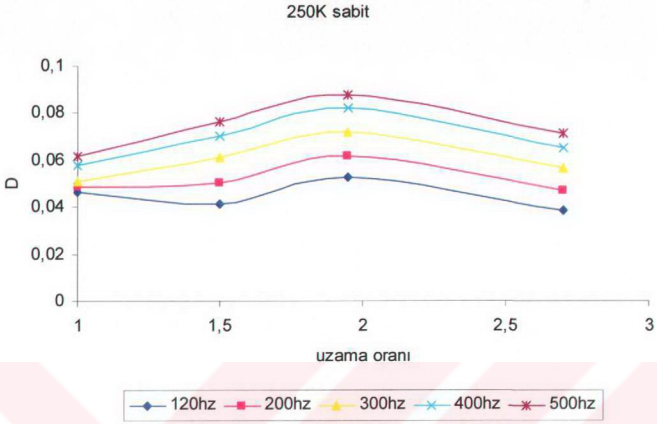
Şekil 7.21. Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmının ( $\kappa'$ ) belirli frekans ve farklı sıcaklıklarda, uzama oranlarına bağlı değişimi.

Reel dielektrik sabitlerinin uzama oranına bağılı olarak değişimlerine bakıldığında düşük sıcaklıklarda uzama oranından etkilenmediği, ancak iki relaksasyon geçişi arasındaki sıcaklık bölgesinde ( $250 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$ ) uzama oranına bağılı olarak artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Belirli sıcaklık ve frekans değerleri için bu artma eğilimi, bahsedildiği gibi yönelme ile oluşan düzenli yapının, serbest hacmin bulunduğu iki relaksasyon geçiş arasındaki bölgede dipolar yönelmeyi kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır.

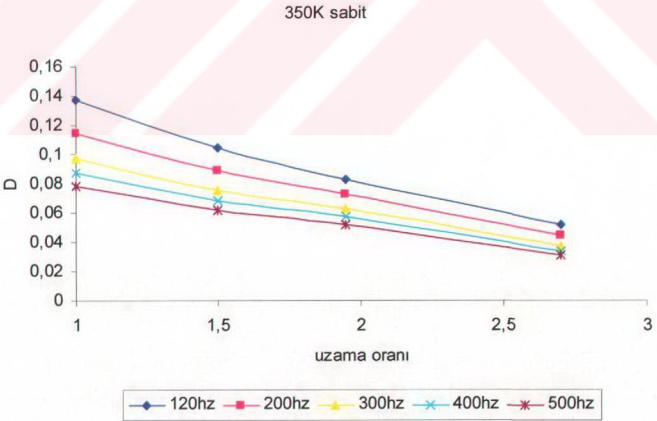
Şekil 7.22, relaksasyon geçişlerinin ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) öncesi ve sonrasındaki sıcaklıklarda, kayıp faktörünün sabit bir sıcaklık için, farklı frekanslarda uzama oranına bağılı değişimlerini göstermektedir.



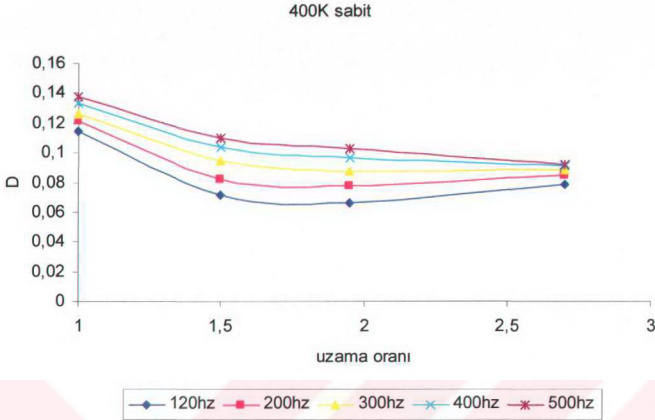
**Şekil 7.22a.** 200 K sabit sıcaklıkta, farklı frekans değerleri için kayıp faktörünün (D) uzama oranına bağılı değişimleri.



**Şekil 7.22b.** 250 K sabit sıcaklıkta, farklı frekans değerleri için kayıp faktörünün (D) uzama oranına bağlı değişimleri.



**Şekil 7.22c.** 350 K sabit sıcaklıkta, farklı frekans değerleri için kayıp faktörünün (D) uzama oranına bağlı değişimleri.



**Şekil 7.22d.** 400 K sabit sıcaklıkta, farklı frekans değerleri için kayıp faktörünün (D) uzama oranına bağlı değişimleri.

200 K'de, frekansa bağlı olarak tüm çekme örneklerinde bir minimumdan geçilmesi ilginçtir. Bu özellik, kullanılan frekansa bağlı olarak düşük sıcaklıklarda minimum kayıplı bir dielektrik PVDF üretilmesinde önemli faydalar sağlayacaktır. Buna karşın, camı geçiş sonrası tam tersi bir durum ortaya çıkmakta ve  $\lambda = 2$  civarında D, en büyük değeri almaktadır. Fakat bu kez frekansın artması ile, frekansa biçimsel olarak pek bağlı olmayan, ancak daha yüksek değerlerde kayıp faktörleri gözlenmektedir.

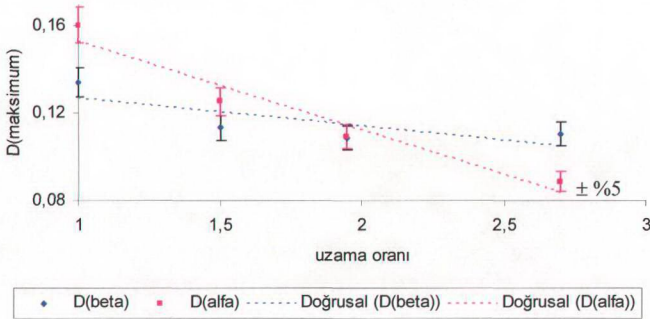
$\alpha$ -relaksasyon geçişinin başladığı 350 K'de D'nin  $\lambda$ 'ya bağlı değişimlerine bakıldığında, kayıp faktöründe frekansa da bağlı olarak uzama oranı ile bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma, eksponansiyel yaklaşımda  $D = ae^{-b\lambda}$  şeklinde bir fonksiyon ile (400 K sıcaklık ve 200 Hz frekans değerleri için a ve b sabitleri yaklaşık olarak  $a=17.6$  ve  $b=6.3$ ) verilebilmektedir. Ancak, sıcaklığın artmasıyla geçiş sonrası kayıp faktöründeki bu azalma hız kesmekte, hatta 200 K'deki değişime benzer bir değişim göstermektedir.



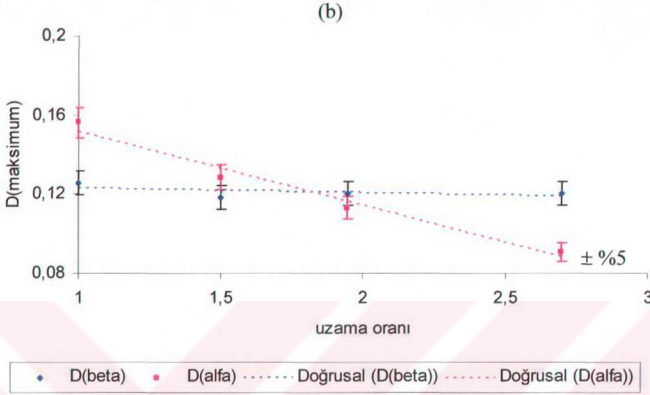
Şekil 7.23a ve Şekil 7.23b, 120 Hz ve 300 Hz sabit frekans değerleri için, geçişin olduğu durumlarda kayıp faktörü değerinin uzama oranına bağlı değişimlerini vermektedir. Geçiş sırasında D'nin maksimum olduğu bilinmektedir. Ancak bu maksimum değer uzama oranına bağlı değişimlerinin rasgele olup olmadığı ise önemlidir. Şekil 7.23a ve Şekil 7.23b'den de görüldüğü gibi  $\beta$ -geçişindeki kayıp faktörünün pik seviyesi, uzama oranı ile doğrusal olarak azalmakta ancak, yüksek uzama oranlarında hemen hemen sabit kalmaktadır. Yani, tüm örnekte  $\beta$ -camsı geçişindeki kayıp enerji, yapılan yönlendirmedeki uzama oranından ve yönelmeden pek etkilenmemektedir. Çünkü, bu geçiş amorf kesrin camsı geçişinden kaynaklandığından dolayı, amorf yönelimin kaybı fazla etkileyecek düzeyde olmadığı açıkça görülmektedir.  $\lambda=1.5$  uzama oranından sonra, amorf bölgedeki yönelme zayıflamakta ve daha çok kristal-amorf ara fazındaki amorf kesirler yönelmektedir. Bu da önemsenmeyecek kadar azdır. Kristalin bölgedeki küçük zincir segmentlerinin hareketlerinden kaynaklanan  $\alpha$ -geçişinde ise, kayıp pik maksimumu hemen hemen düzgün ve sürekli bir azalma vermektedir.

120 Hz sabit

(a)



300 Hz sabit

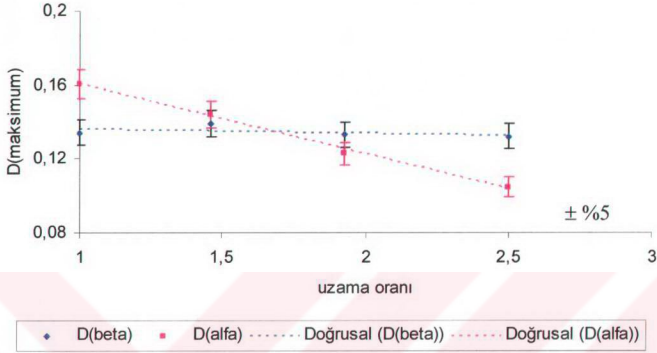


**Şekil 7.23.** A örnekleri için kayıp faktörünün maksimum değerlerinin uzama oranına bağlı değişimleri. a) 120 Hz b) 300 Hz sabit frekans değerlerinde.

Bu azalmanın,  $\lambda$  uzama oranına bağlılığı, A örneğinde, 120 Hz ve 300 Hz için  $D_{maks} = a - b(\lambda)$  şeklindedir (120 Hz için  $a=0.19$  ve  $b=0.04$ , 300 Hz için  $a=0.19$  ve  $b=0.037$  dir).

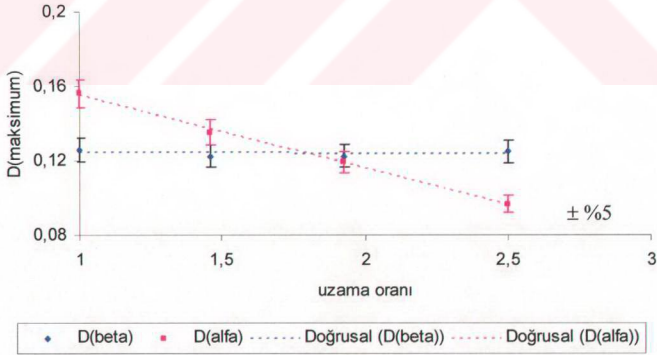
B örneğinde de her iki geçiş için aynı özellikler gözlenmesi, yapılan çalışmanın tekrarlanabilir olması bakımından önemlidir. Şekil 7.24, yine 120 Hz ve 300 Hz sabit frekans değerlerinde B çekme örneği için  $D_{maks}(\lambda)$  eğrisini vermektedir.

120 Hz sabit



(a)

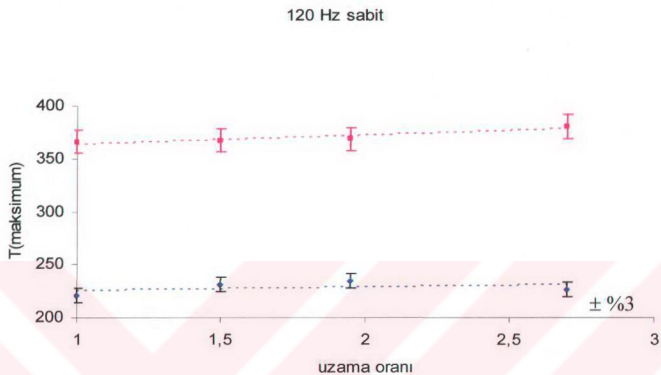
300 Hz sabit



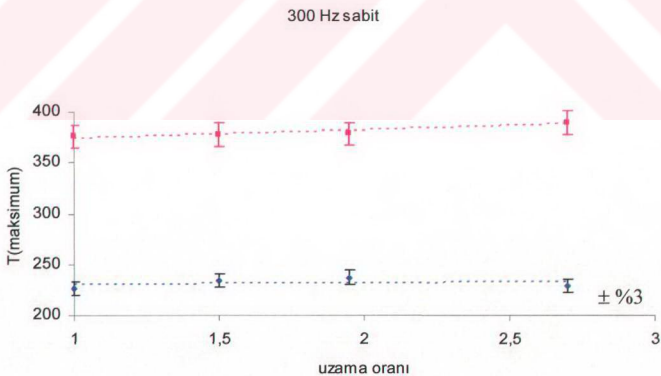
(b)

Şekil 7.24. B örnekleri için kayıp faktörünün maksimum değerlerinin uzama oranına bağlı değişimleri. a) 120 Hz b) 300 Hz sabit frekans değerlerinde.

Şekil 7.25 ve Şekil 7.26 sırasıyla, A ve B örnekleri için yönlendirme işleminin, relaksasyon geçiş sıcaklığına etkisinin sistematik olup olmadığını göstermesi bakımından önemlidir.

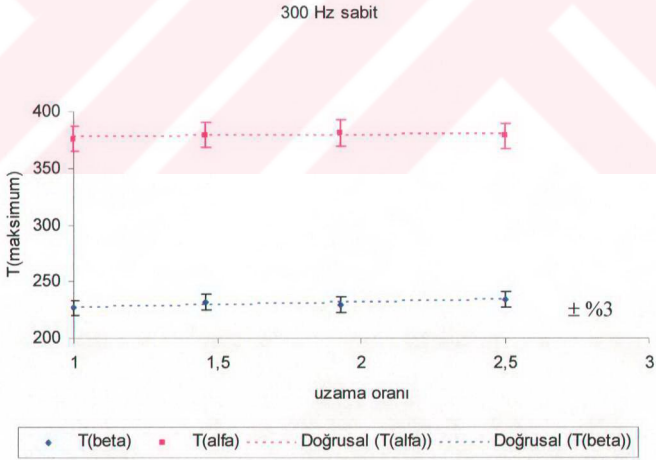
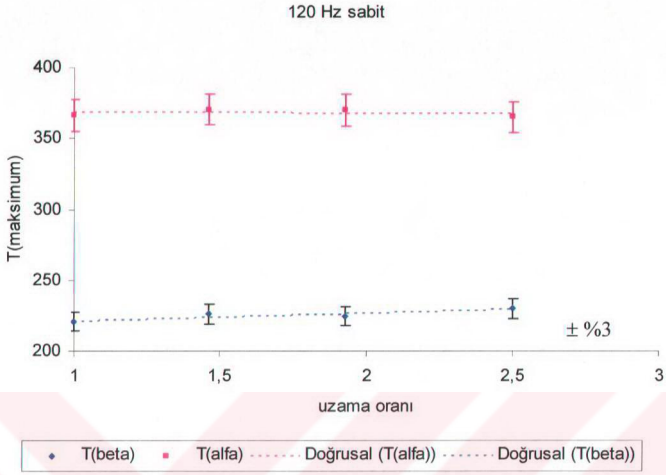


(a)



(b)

Şekil 7.25. A örnekleri için sıcaklığın maksimum değerlerinin uzama oranına bağlı değişimleri. a) 120 Hz b) 300 Hz sabit frekans değerlerinde.



**Şekil 7.26.** B örnekleri için sıcaklığın maksimum değerlerinin uzama oranına bağlı değişimleri. a) 120 Hz b) 300 Hz sabit frekans değerlerinde.

Tablo 7.5 ve Tablo 7.6'da sırasıyla, A ve B çekme örnekleri için  $\alpha$  ve  $\beta$ -relaksasyon geçiş sıcaklıklarının belirli frekanslardaki değerlerini göstermektedir. Bu sıcaklık değerleri, Origin 6.1 çizim programı kullanılarak bulunmuştur. Ölçümlerde sıcaklık artışları 10K olduğundan, grafik üzerinden sıcaklık maksimumunun belirsizliği en fazla  $\pm 5K$  dir.

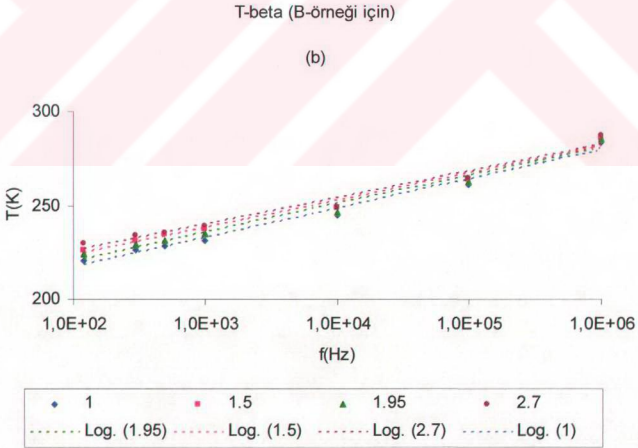
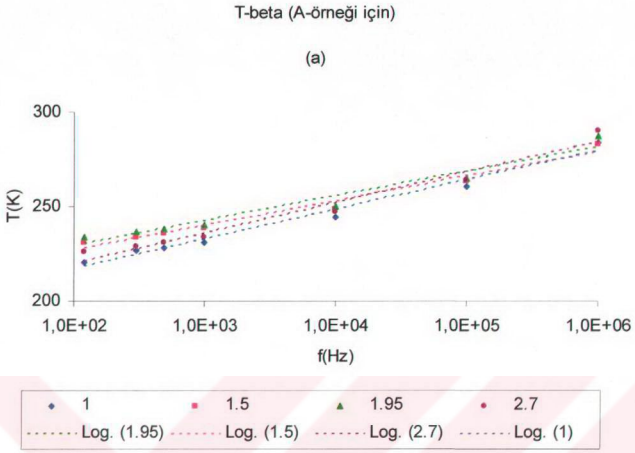
**Tablo 7. 5.** A çekme örneği için  $\alpha$  ve  $\beta$ -relaksasyon geçiş sıcaklıklarının belirli frekanslardaki değerleri.

	$T_{\beta} (K) \pm 5K$			
<b>f(Hz)</b>	<b>A-1</b>	<b>A-1.5</b>	<b>A-1.95</b>	<b>A-2.7</b>
120	220	230	234	226
300	226	233	236	228
500	228	236	238	230
1000	231	238	240	234
10000	244	248	250	246
100000	260	263	264	264
1000000	284	283	287	290
	$T_{\alpha} (K) \pm 5K$			
<b>f(Hz)</b>	<b>A-1</b>	<b>A-1.5</b>	<b>A-1.95</b>	<b>A-2.7</b>
120	365	367	368	380
300	375	377	379	389
500	380	383	386	
1000	390	391	393	

**Tablo 7. 6.** B çekme örneği için  $\alpha$  ve  $\beta$ -relaksasyon geçiş sıcaklıklarının belirli frekanslardaki değerleri.

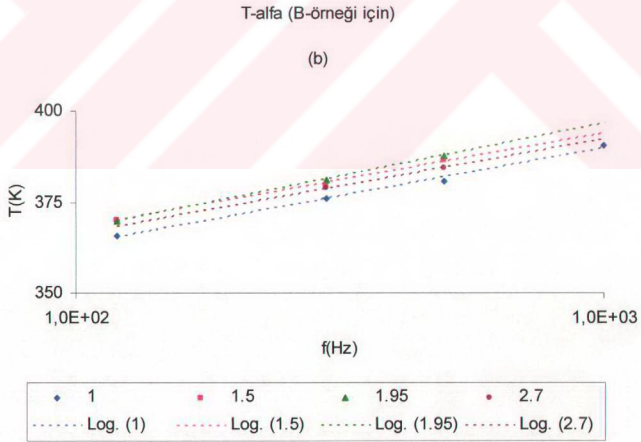
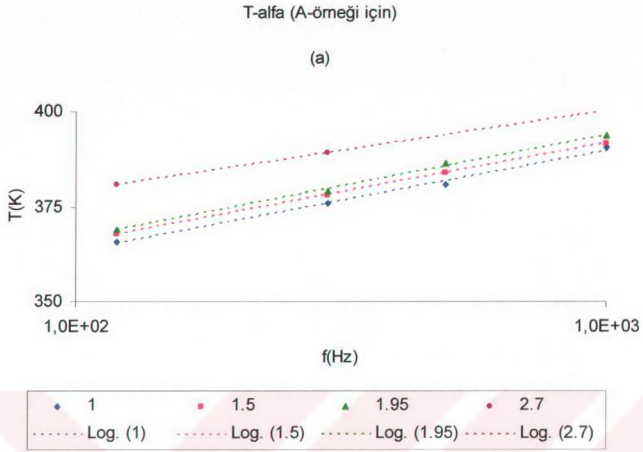
$T_{\beta} (K) \pm 5K$				
f(Hz)	B-1	B-1.46	B-1.93	B-2.5
120	220	225	223	230
300	226	231	229	234
500	228	234	231	235
1000	231	237	234	238
10000	244	248	246	249
100000	260	263	262	264
1000000	284	285	285	287
$T_{\alpha} (K) \pm 5K$				
f(Hz)	B-1	B-1.46	B-1.93	B-2.5
120	365	370	369	
300	375	379	381	378
500	380	386	387	384
1000	390			

Tablo 7.5 ve Tablo 7.6'dan görüldüğü gibi hem  $\alpha$  hem de  $\beta$ -relaksasyonu için, geçişlerin frekans artışıyla yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı bir kez daha görülmektedir. Her iki örnek grubu için,  $\alpha$  ve  $\beta$ -relaksasyonlarına ait sıcaklık değerlerinin, frekansa bağlı değişimleri Şekil 7.27 ve Şekil 7.28'de görülmektedir.



**Şekil 7.27.**  $\beta$ -relaksasyonlarına ait sıcaklık değerlerinin, frekansa bağlı değişimleri.  
a) A-çekme örneği, b) B-çekme örneği'ne ait değişimler.





**Şekil 7.28.**  $\alpha$ -relaksasyonlarına ait sıcaklık değerlerinin, frekansa bağlı değişimleri.  
a) A-çekme örneği, b) B-çekme örneği'ne ait değişimler.

Şekil 7.27 ve Şekil 7.28'den görüleceği üzere,  $\alpha$  ve  $\beta$ -relaksasyonlarının tümü için beklenildiği gibi, frekansın artmasıyla geçiş sıcaklığı artmaktadır. Ancak bu artış,  $\alpha$ -relaksasyonunda,  $\beta$ -relaksasyonuna kıyasla daha yüksektir. Bu durum,  $\alpha$ -relaksasyonunun kristalin bölgedeki küçük molekül zincir segmentlerinin ötelenme hareketlerine ve alt grupların ana zincir eksenine etrafında dönme hareketlerine,  $\beta$ -relaksasyonunun ise amorf bölgedeki büyük molekül zincirlerinin uzun erişimli dönme ve öteleme hareketleriyle ilişkili olmasına bağlanabilir.

Yine Şekil 7.27 ve Şekil 7.28'de görülen değişimler incelendiğinde, sıcaklıktaki kaymaların uzama oranlarıyla fazla sistematik bir değişim göstermediği açıktır. Ancak yine de,  $\alpha$ -relaksasyonu için uzama oranlarına bağlılığın sistematik olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise, moleküler yönelmenin daha çok kristalin-amorf bölgeler arasındaki amorf bileşenleri etkileyerek, bir kısmının kristalin bölgelere dahil olmasıdır.

## BÖLÜM 8. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada öncelikle,  $\alpha$ -fazındaki PVDF'nin dielektrik özellikleri ve sahip olduğu relaksasyon süreçleri, belirli sıcaklık ve frekans bölgelerinde araştırılarak literatür karşılaştırması yapıldı. Ancak asıl amaç, söz konusu özelliklerin frekans ve sıcaklığın yanı sıra, yönelmeden nasıl etkilendiğini belirlemektir. Bu nedenle, dielektrik özelliklerin uzama oranıyla değişimini veren basit matematiksel ifadeler elde edilmeye çalışıldı. Çünkü, polimerlerin yönelme ile değişebilen dielektrik sabiti, kayıp faktörü gibi fiziksel büyüklük değerleri, farklı teknolojik alanlarda kullanılan bir çok elektronik düzenek için oldukça önemlidir.

Yönlendirilen örneklerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, kristalinite oranının yönelme ile arttığı gözlenmektedir. Ancak, hem DSC termogramları hem de x-ışını kırınım ölçüm sonuçları, yönlendirme ile belirgin bir faz geçişi olmadığını göstermektedir. Buna göre, yapılan çekme işleminin, kristalin bölgeler arasındaki amorf bileşenleri yönlendirdiğini ve bir kısmının da kristalin bölgelere katılarak kristalin oranını arttırdığını söylemek mümkündür. Ayrıca, Şekil 6.23 (Bkz. Bölüm 6) ile verilen DSC termogramlarında, yaklaşık 60°C civarında gözlenen üst camsı geçişe ait piklerin, yönelmenin etkisi ile azalıyor olması da bu yorumu desteklemektedir. Çünkü bu geçiş, kristal-amorf ara fazındaki kuyruk moleküllerinin dönme ve öteleme hareketlerinden kaynaklanmaktadır (Enns and Simha 1977).

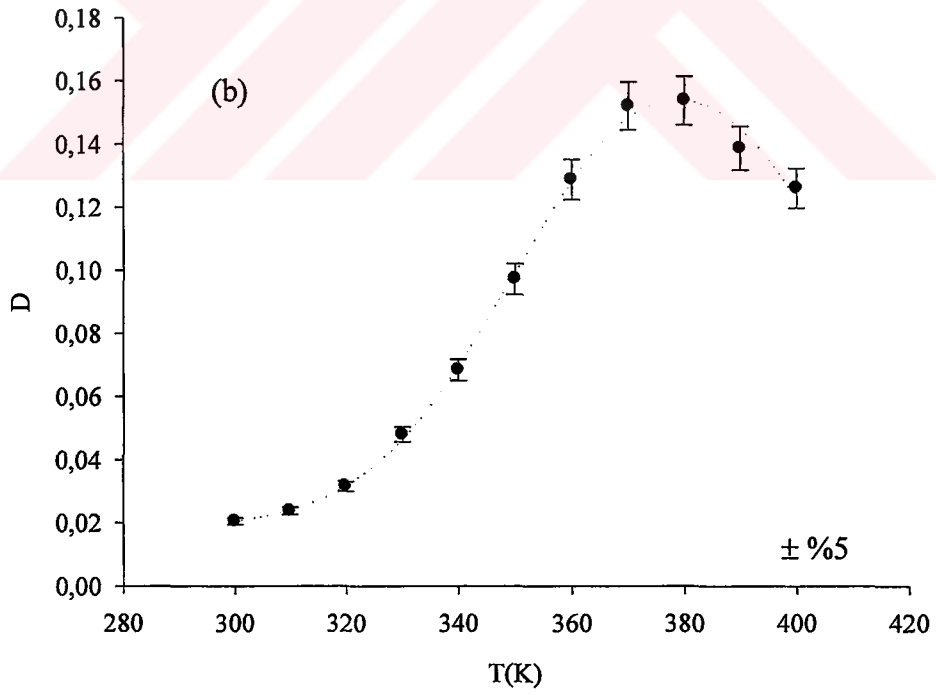
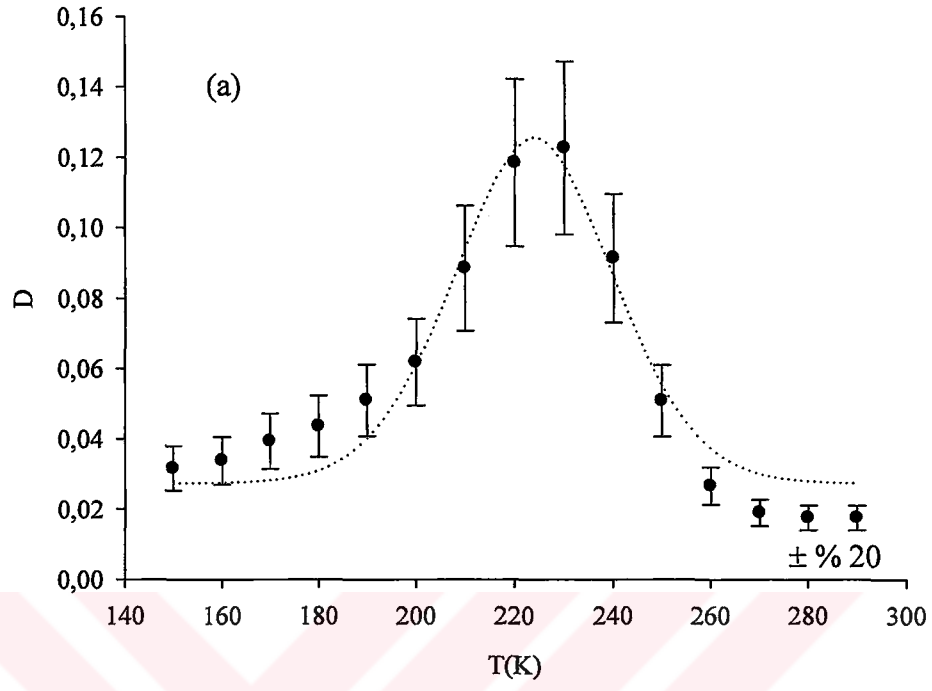
Yapılan çekme işlemi, amorf kesir içindeki spesifik hacmi pek değiştirmeyen bir amorf yönelme ve kristalin bölgedeki kristal modifikasyonunu değiştirmeden kristalin kesri artırıcı bir etki sağlamıştır. Aktivasyon enerjilerini fazla değiştirmeyen bu yönlendirmenin, dielektrik özellikleri ve dielektrik relaksasyon davranışını nasıl etkilediği bu çalışmanın temel konusudur.

Kompleks dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımları ile kayıp faktörünün, belirli sıcaklıklarda frekansa bağlı değişimleri ve yine bu fiziksel büyüklüklerin, belirli frekanslarda sıcaklığa bağlı değişimleri Bölüm 6'da verildi. Bu değişimler incelendiğinde, PVDF'nin iki ayrı relaksasyon sürecine sahip olduğu görülmektedir (Bkz. Şekil 6.38, Şekil 6.39 ve Şekil 6.40).

Reel dielektrik sabitinin uzama oranına bağlı değişimlerinde gözlenen lineer artış (Bkz. Şekil 7.18), C-F dipollerinin oluşturduğu dipol segmentlerin yönelmesi sonucu ortalama dipol momentlerin artmasından kaynaklanmaktadır. Kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmının ve kayıp faktörünün uzama oranına bağlı değişimleri (Bkz. Şekil 7.19 ve Şekil 7.20) incelendiğinde ise, belirgin bir azalma göze çarpmaktadır. Bunun nedeni ise, kuyruk moleküllerinin kristalin bölgeye dahil olması sonucu, elektrik alanla sisteme verilen enerjinin daha az kaybolarak dipoller içinde potansiyel enerji olarak depo edilmesidir.

Farklı deneysel teknikler kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda, yönelmenin polimerlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi açıkça görülmektedir. Bu etkiler, Bölüm 7'de oldukça detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

Polimerlerin farklı sıcaklık ve frekans bölgelerinde değişik davranış biçimleri sergilediği bilinmektedir. Şekil 8.1'de, sabit bir frekansta (300 Hz) yönlendirilmemiş PVDF'e ait iki farklı sıcaklık aralığı için  $D(T)$  değişimleri görülmektedir. Bu iki sıcaklık bölgesi (150-290 K ve 300-400 K) sırasıyla,  $\alpha$  ve  $\beta$ -geçişlerinin gözlemlendiği sıcaklık bölgesidir. Ayrıca, 300 Hz frekans değeri, her iki geçişin aynı anda gözlemlendiği 100 Hz-1 kHz arası frekans değerleri içinden özellikle seçilmiştir.



**Şekil 8. 1.** 300 Hz sabit frekans için yönlendirilmemiş PVDF'e ait  $D(T)$  değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı.

Her iki sıcaklık bölgesi için elde edilen eğrilerin, Sigma Plot 9.0 çizim programı ile analiz edildiğinde, 5 parametrelili Modified Gaussian olarak tanımlanan bir Pik fonksiyonu ile uyumlu olduğu görüldü (Denklem 8.1).

$$D = D_0 + a \exp \left[ -0.5 \left( \frac{|T - T_0|}{b} \right)^c \right] \quad 8.1$$

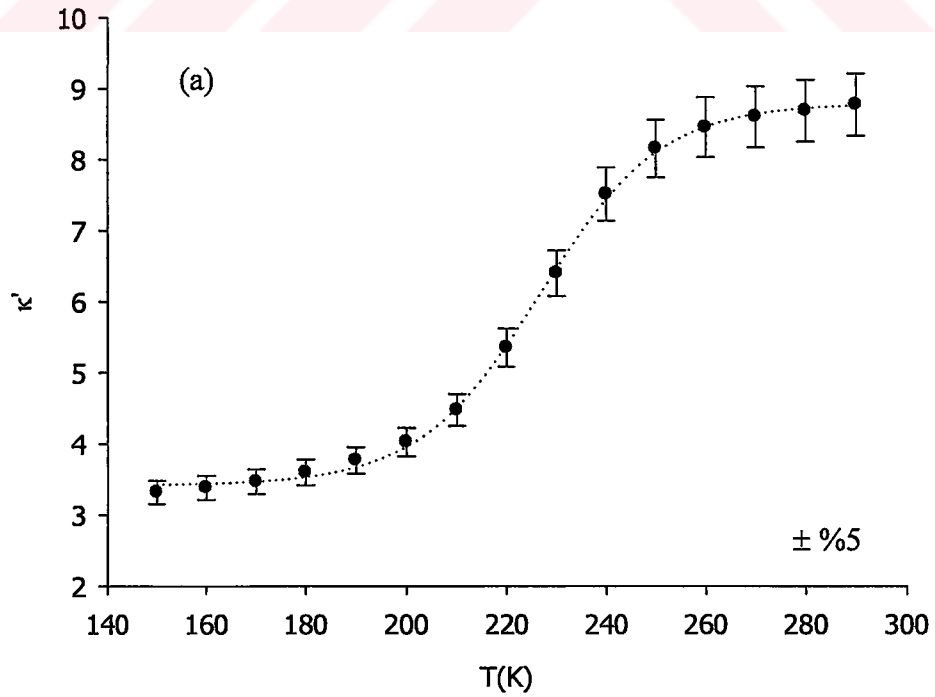
Burada,

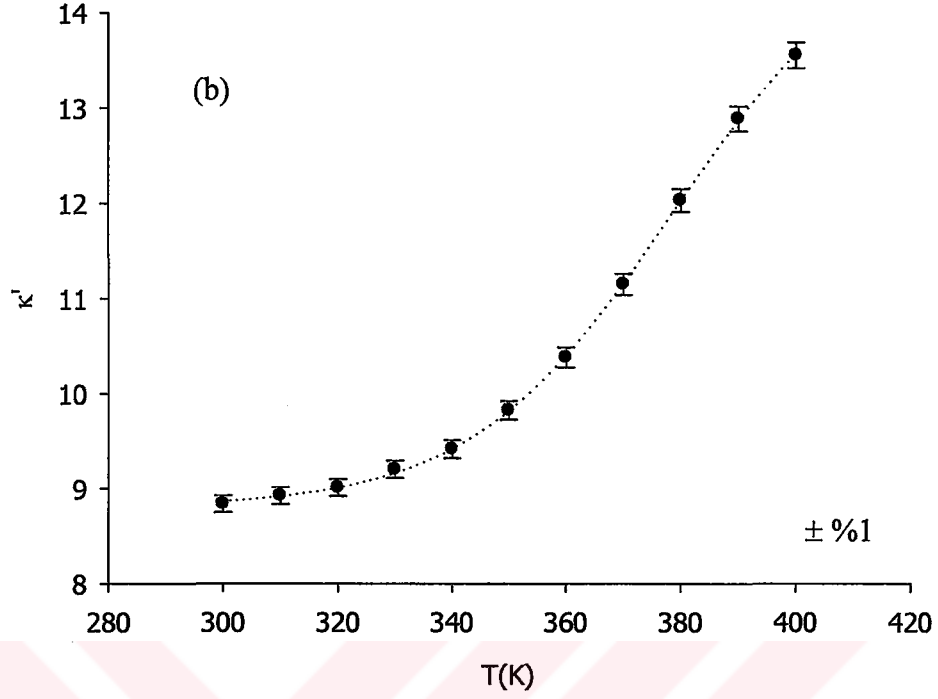
(150-290 K için,  $a=0.09$ ,  $b=15.87$ ,  $c=1.85$ ,  $T_0=223.89$  ve  $D_0=0.027$ )

ve

(300-400 K için,  $a=0.13$ ,  $b=28.42$ ,  $c=2.13$ ,  $T_0=378.91$  ve  $D_0=0.018$ ) dir.

Benzer şekilde, kompleks dielektrik sabitinin, reel ( $\kappa'$ ) ve imajiner ( $\kappa''$ ) kısımlarının, aynı sıcaklık bölgelerinde ve 300 Hz sabit frekansta sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 8.2 ve Şekil 8.3'de verilmektedir.





**Şekil 8. 2.** 300 Hz sabit frekans için yönlendirilmemiş PVDF'e ait  $\kappa'(T)$  değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı.

Her iki sıcaklık bölgesi için elde edilen eğriler, 4 parametrelili Sigmoid olarak tanımlanan bir Sigmoidal fonksiyon ile uyumludur (Denklemler 8.1 ve 8.2).

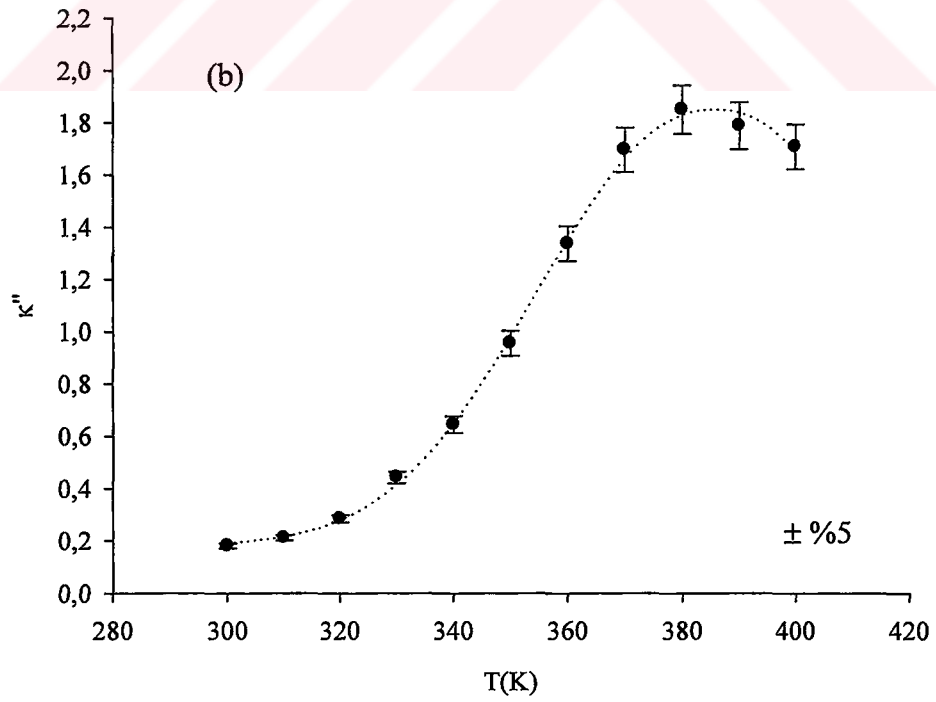
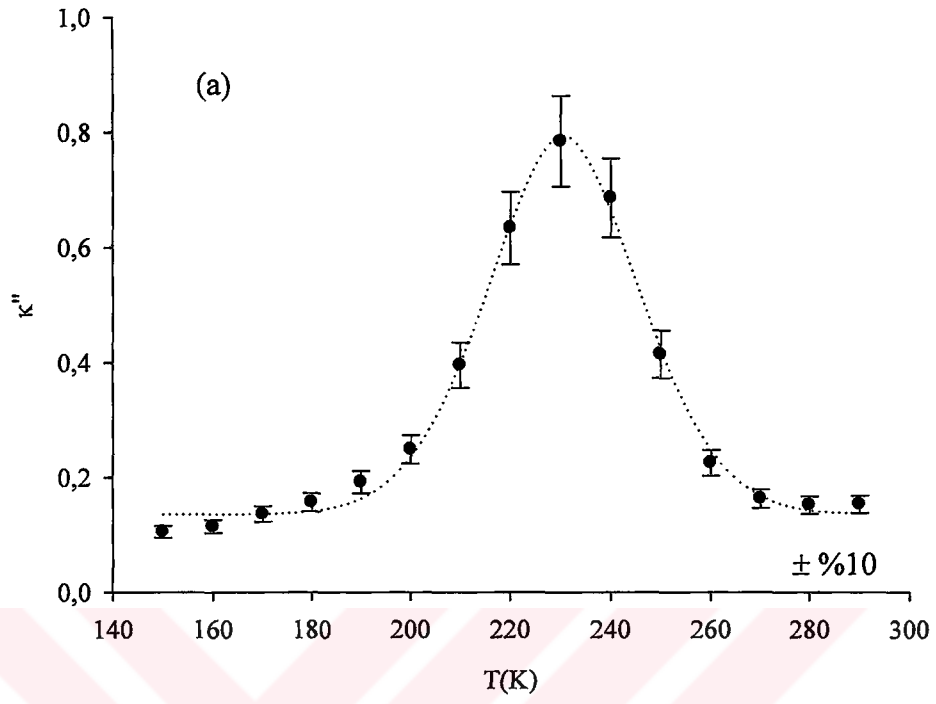
$$\kappa' = \kappa'_0 + \frac{a}{1 + \exp\left[-\left(\frac{T - T_0}{b}\right)\right]} \quad 8.2$$

Burada,

(150-290 K için,  $a=5.37$ ,  $b=12.20$ ,  $T_0=226.68$  ve  $\kappa'_0=3.41$ )

ve

(300-400 K için,  $a=6.13$ ,  $b=17.49$ ,  $T_0=378.18$  ve  $\kappa'_0=8.79$ ) dur.



**Şekil 8. 3.** 300 Hz sabit frekans için yönlendirilmemiş PVDF'e ait  $\kappa''(T)$  değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı.



Yine, her iki sıcaklık bölgesi için elde edilen eğriler, Denklem 8.1 ile verilmiş olan 5 parametrelili Modified Gaussian olarak tanımlı Pik fonksiyonu ile uyumlu olduğu görülmektedir.

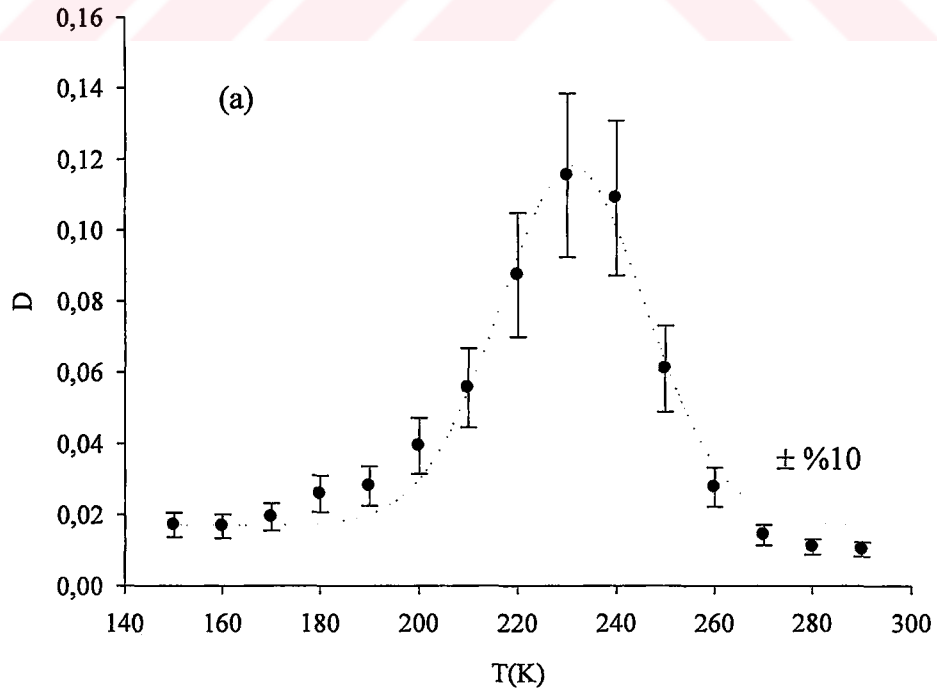
Burada,

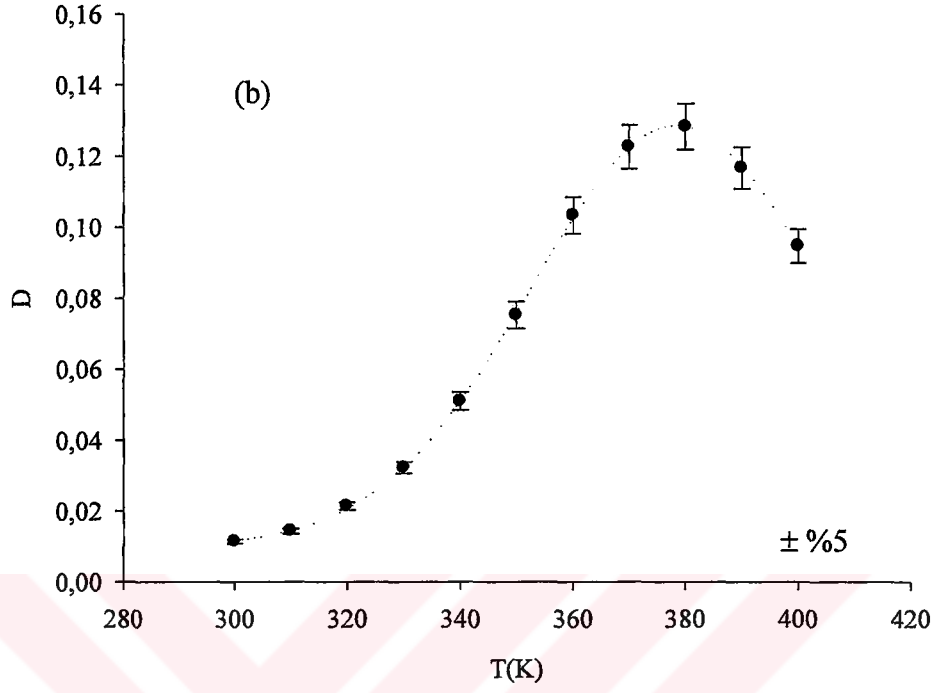
(150-290 K için,  $a=0.65$ ,  $b=14.74$ ,  $c=1.82$ ,  $T_0=230.52$  ve  $\kappa_0''=0.13$ )

ve

(300-400 K için,  $a=1.66$ ,  $b=29.83$ ,  $c=2.20$ ,  $T_0=385.59$  ve  $\kappa_0''=0.18$ ) dir.

Şekil 8.4, Şekil 8.5 ve Şekil 8.6'da ise, A-çekme örneğinden elde edilen  $\lambda=1.5$  uzama oranlı örnek için sırasıyla,  $D(T)$ ,  $\kappa'(T)$  ve  $\kappa''(T)$  değişim eğrileri ve uyumlu oldukları fonksiyonlar verilmektedir. Değişimler yine 300 Hz sabit frekans değeri içindir.





**Şekil 8. 4.** 300 Hz sabit frekans için A-1.5 örneği'ne ait  $D(T)$  değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı.

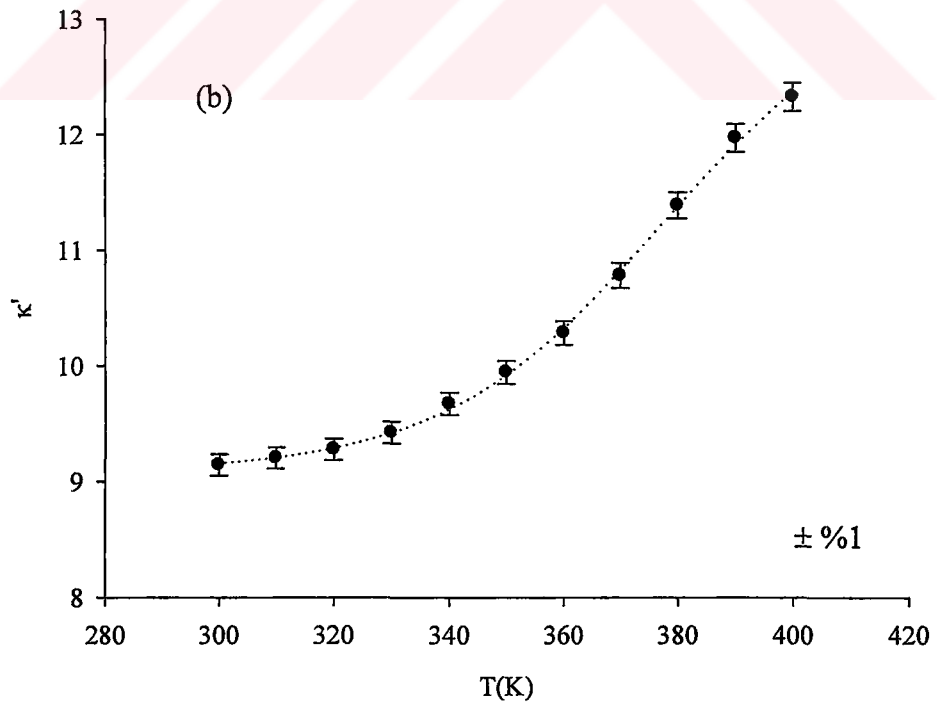
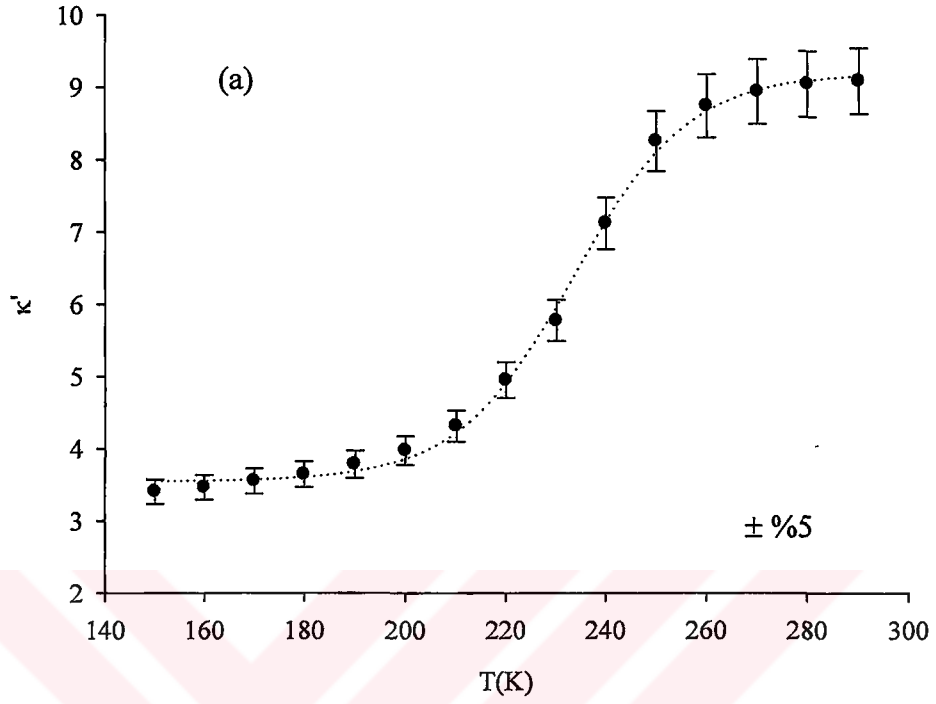
Eğriler, Denklem 8.1 ile verilen 5 parametrelili Modified Gaussian olarak tanımlanan bir Pik fonksiyonu ile uyumludur.

Burada,

(150-290 K için,  $a=0.10$ ,  $b=14.84$ ,  $c=1.90$ ,  $T_0=231.14$  ve  $D_0=0.017$ )

ve

(300-400 K için,  $a=0.11$ ,  $b=26.20$ ,  $c=1.97$ ,  $T_0=378.38$  ve  $D_0=0.010$ ) dur.



**Şekil 8. 5.** 300 Hz sabit frekans için A-1.5 örneği'ne ait  $\kappa'(T)$  değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı.

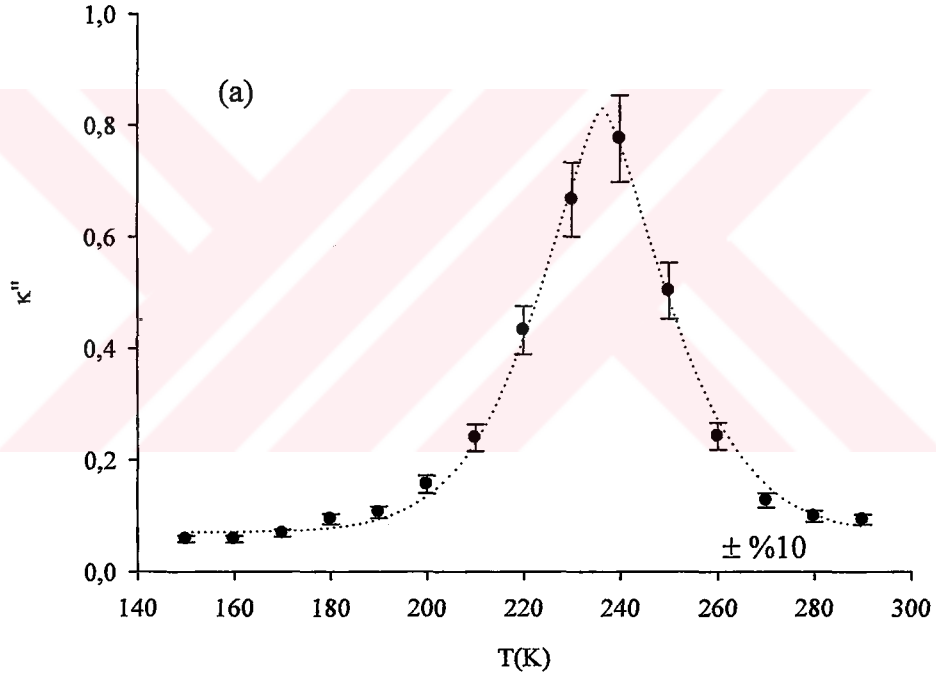
Her iki sıcaklık bölgesi için elde edilen eğriler, Denklem 8.2 ile verilen 4 parametrelî Sigmoid olarak tanımlanan bir Sigmoidal fonksiyon ile uyumludur.

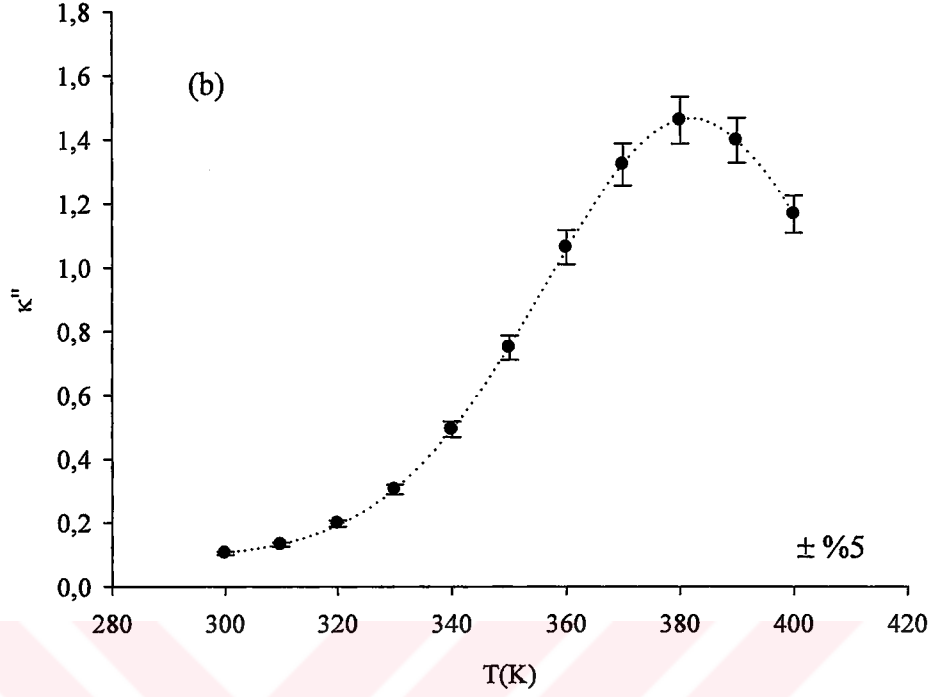
Burada,

(150-290 K için,  $a=5.64$ ,  $b=11.72$ ,  $T_0=233.38$  ve  $\kappa'_0=3.54$ )

ve

(300-400 K için,  $a=4.31$ ,  $b=19.40$ ,  $T_0=377.48$  ve  $\kappa'_0=9.07$ ) dur.





**Şekil 8. 6.** 300 Hz sabit frekans için A-1.5 örneği'ne ait  $\kappa''(T)$  değişimleri, a) 150-290 K, b) 300-400 K sıcaklık aralığı.

Yine, her iki sıcaklık bölgesi için elde edilen eğriler Denklem 8.1 ile verilen 5 parametrelili Modified Gaussian olarak tanımlı Pik fonksiyonu ile uyumludur.

Burada,

(150-290 K için,  $a=0.76$ ,  $b=11.96$ ,  $c= 1.43$ ,  $T_0=236.39$  ve  $\kappa_0''=0.07$ )

ve

(300-400 K için,  $a=1.37$ ,  $b= 26.24$ ,  $c= 1.92$ ,  $T_0=381.90$  ve  $\kappa_0''=0.09$ ) dur.

Diğer uzama oranlarına (A-1.95 ve A-2.7) sahip örnekler'e ait  $D(T)$ ,  $\kappa'(T)$  ve  $\kappa''(T)$  eğrileri, hem  $\alpha$ -geçiş hem de  $\beta$ -geçiş için uyumlu oldukları fonksiyonlar tamamen aynıdır. Grafik sayılarının çokluğu göz önüne alındığında, tüm uzama oranları için elde edilen parametrelerin tablolar halinde verilmesi daha uygundur (Tablo 8.1, Tablo 8.2 ve Tablo 8.3).

**Tablo 8. 1.**  $D(T)$  değişimi için elde edilen parametrelerin, uzama oranına bağlılığı.

	Uzama oranı	a	b(K)	c	$T_0(K)$	$D_0$
$\beta$ -geçiş	1	0.09	15.87	1.85	223.89	0.027
	1.5	0.1	14.84	1.9	231.14	0.017
	1.95	0.1	13.39	1.68	234.07	0.016
	2.7	0.09	17.55	1.91	225.33	0.021
$\alpha$ -geçiş	1	0.13	28.42	2.13	378.91	0.018
	1.5	0.11	26.2	1.97	378.38	0.01
	1.95	0.1	26.28	2	380.04	0.009
	2.7					

**Tablo 8. 2.**  $\kappa'(T)$  değişimi için elde edilen parametrelerin, uzama oranına bağlılığı.

	Uzama oranı	a	b(K)	$T_0(K)$	$\kappa'_0$
$\beta$ -geçiş	1	5.37	12.2	226.68	3.41
	1.5	5.64	11.72	233.38	3.54
	1.95	5.83	10.94	235.92	3.54
	2.7	6.19	13.31	229.38	3.92
$\alpha$ -geçiş	1	6.13	17.49	378.18	8.79
	1.5	4.31	19.4	377.48	9.07
	1.95	3.74	22.52	375.18	9.22
	2.7	2.3	20.17	360.9	9.98

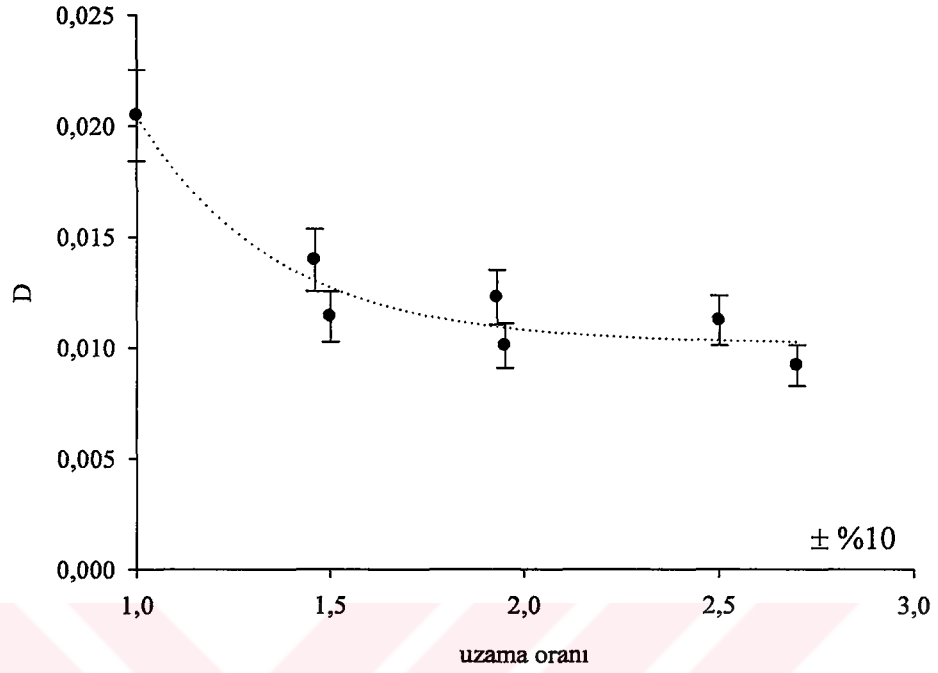
**Tablo 8. 3.**  $\kappa''(T)$  değişimi için elde edilen parametrelerin, uzama oranına bağlılığı.

	Uzama oranı	a	b(K)	c	$T_0(K)$	$\kappa''_0$
$\beta$ -geçiş	1	0.65	14.74	1.82	230.52	0.13
	1.5	0.76	11.96	1.43	236.39	0.07
	1.95	0.75	12.02	1.49	239.07	0.07
	2.7	0.74	16.18	1.79	232.04	0.1
$\alpha$ -geçiş	1	1.66	29.83	2.2	385.59	0.18
	1.5	1.37	26.24	1.92	381.9	0.09
	1.95	1.19	26.36	1.98	382.72	0.08
	2.7					

Parametrelerin uzama oranlarına bağlı değişimleri incelendiğinde, net bir sistematik değişim gözlenmemektedir. Buradan, söz konusu parametrelerin uzama oranı dışında hem sıcaklığa hem de frekansa bağlı olduğunu söylemek mümkündür.

Şekil 8.1, Şekil 8.2, Şekil 8.3, Şekil 8.4, Şekil 8.5 ve Şekil 8.6 ile verilen grafikler de, frekans sabit tutulmuőtur. Çünkü, hem frekans hem de sıcaklık değişken olarak alındığında ve değişimler tüm sıcaklık ve frekans aralığı için çizildiğinde, söz konusu eğriler için matematiksel bir ifade türetmek oldukça zordur.

Dielektrik özelliklerin yönelmeden nasıl etkilendiğini ve ne tür matematiksel ifadeler ile tanımlanabildiği de oldukça önemlidir. Şekil 8.7, Şekil 8.8 ve Şekil 8.9, sırasıyla  $D$ ,  $\kappa'$  ve  $\kappa''$  fiziksel büyüklüklerinin uzama oranlarına bağlı değişimlerini göstermektedir. Bu değişimlerde, 300 K sıcaklık değeri ve yine 300 Hz frekans değeri, sabit değerler olarak seçildi.



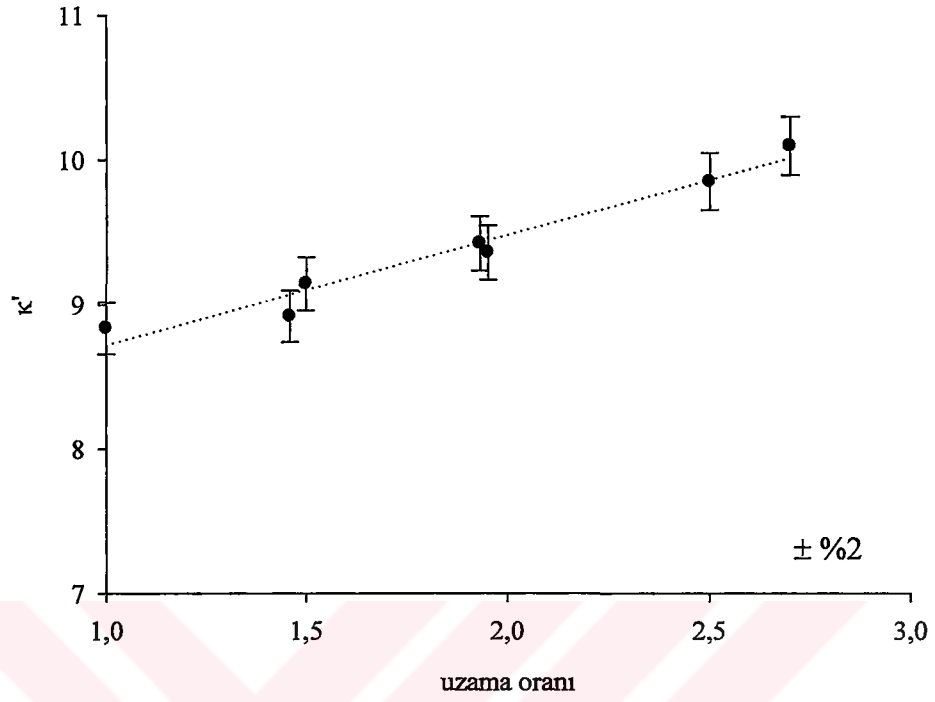
**Şekil 8. 7.** 300 Hz sabit frekans ve 300 K sabit sıcaklık değerleri için yönlendirilmemiş PVDF'e ait  $D(\lambda)$  değişimi.

Şekil 8.7'de görülen eğri, 3 parametrelili bir Eksponansiyel azalan fonksiyondur (Denklem 8.3).

$$D = D_0 + a \exp(-b\lambda) \quad 8.3$$

Burada,  $a=0.16$ ,  $b=2.79$  ve  $D_0=0.010$  dur.



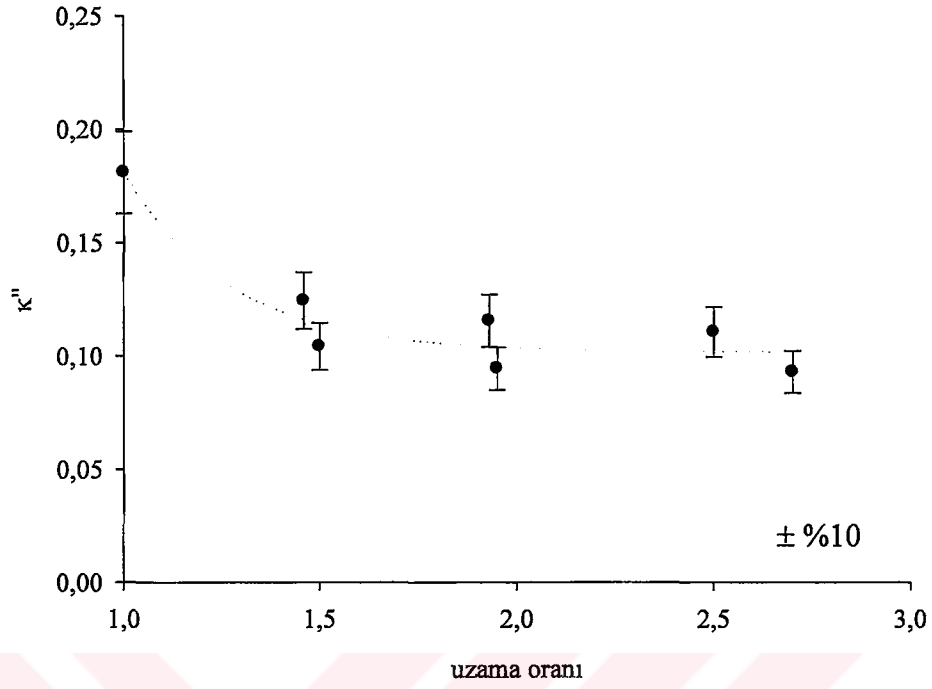


**Şekil 8. 8.** 300 Hz sabit frekans ve 300 K sabit sıcaklık değerleri için yönlendirilmemiş PVDF'e ait  $\kappa'(\lambda)$  değişimi.

Şekil 8.8 ile verilen değişim doğrusaldır (Denklemler 8.4),

$$\kappa' = \kappa'_0 + a\lambda \quad 8.4$$

Burada,  $a=0.75$  ve  $\kappa'_0=7.96$  dır.



**Şekil 8. 9.** 300 Hz sabit frekans ve 300 K sabit sıcaklık değerleri için yönlendirilmemiş PVDF'e ait  $\kappa''(\lambda)$  değişimi.

Şekil 8.9'da görülen eğri ise, yine 3 parametrelili bir Eksponansiyel azalan fonksiyondur (Denklemler 8.5).

$$\kappa'' = \kappa_0'' + a \exp(-b\lambda) \quad 8.5$$

Burada,  $a=3.09$ ,  $b=3.66$  ve  $\kappa_0''=0.10$  dur.

Uzama oranına bağlı bu değişimler için elde edilen matematiksel ifadeler, belirli frekans ve sıcaklık değerleri içindir. Dolayısıyla, farklı sıcaklık ve frekans değerleri için değişimlerin farklı olması doğaldır. Bu davranış, polimerlerin temel özelliğidir. Çünkü, tüm özellikler test koşullarına bağlı ve test koşullarına özeldir.

Çalışmanın sonucunda, yönlendirme işleminin dielektrik özellikler ve relaksasyon geçişleri üzerine doğrudan etki ettiği gözlenmiştir. Ancak, sonuçlar çalışmadaki yönlendirme koşulları için geçerlidir. Uzama oranı aynı olan farklı yönelme miktarına sahip örnekler de elde edilebilir. Bu, farklı çekme sıcaklığı ve hızı kullanılarak yapılabilir. Yönlendirme işleminde, sıcaklığa bağlı olarak amorf ve kristalin kesirden hangisinin daha çok çekme işleminden etkilenip, yönelmeye katkıda bulunduğu ayrı bir çalışmayı gerektirmektedir. Ayrıca, yönlendirme işleminin dielektrik özelliklere etkisi, farklı kristalinlik oranına sahip bir başlangıç örneği ile de çalışılmalıdır. Bu tip örnekler için, aynı uzama oranlarında ve aynı sıcaklıktaki çekme koşullarında bile farklı moleküler yönelimlerin ve buna bağlı olarak, farklı dielektrik özelliklerin gözlenmesi beklenmelidir. Yapılan çalışmanın sonucu olarak, bunların da ayrıca incelenmesi gerektiği ortaya çıkmıştır. Böylece, yönelme fonksiyonunun ve kristalin oranının, dielektrik sabitine etkisi daha ayrıntılı olarak belirlenebilecektir.

Diğer yandan, dielektrik sabiti yönlendirilmiş polimerlerde bir sabit olmaktan öte bir tensördür. Yani, farklı yönlerdeki dielektrik özellikler hem farklı değerlere sahip olacak hem de farklı davranışlar gösterebilecektir. Yönlendirilmiş bir örnekte, dielektrik tensörün tüm elemanlarının elde edilebilmesi için bu kez yöne bağlı olarak farklı polarizasyonlu elektrik alanları için ölçümler yapılmalıdır. Bunun içinde, başlangıç örneğinin boyutları bu ölçümlere imkan sağlayacak şekilde seçilmelidir. Ancak, bu boyutlarda seçilen başlangıç örneğinin yönlendirilmesi oldukça zordur. Diğer önemli bir sorun, yönelmeye dik düzlemlerde elektrotların oluşturulması ve bu elektrotlara karşılık gelecek örnek empedansının, LCR metrenin empedansı ile uyum sağlamasıdır. Bu da, dilimleme ile yeniden şekillendirme tekniği kullanılarak yapılabilir. Bu teknik, iki yönlü yönlendirilmiş PVC’de mekaniksel anizotropinin ultrasonik teknikle incelenmesinde kullanılmıştır (Güney 1989, Özkan 1991).

Bu çalışmanın sonuçları, ileride yapılması düşünülen tek ve iki eksenli yönlendirilmiş PVDF’nin, dielektrik anizotropisinin araştırılmasında oldukça önemli bir kaynak olacaktır. Tez çalışmasının tamamlanmasından sonra, böyle bir çalışmaya zaman geçirilmeden başlanacaktır.

## KAYNAKLAR

1. AKKURT, S., 1991. Plastik Malzeme Bilgisi. Birsen Yayınevi, İstanbul.
2. AKLONIS, J., MACKNIGHT, W. and SHEN, M., 1976. Introduction to Polymer Viscoelasticity, Chap. 3, New York.
3. BASAN, S., 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
4. BAYSAL, B., 1981. Polimer Kimyası. O.D.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara.
5. BISHAY, S.T., 2000. Egypt. J., Vol. 23, No. 2.
6. BOWER, D.I., 2002. An introduction to polymer physics. University Press, Cambridge.
7. CALLENS, A., DE BATIST, R. and EERSELS, L., 1976. Materials Science Department, S.C.K./C.E.N. B-2400 Mol (Belgium).
8. CESSAC, G.L. and CURRO, J.G., 1974. J. of Poly. Sci., 12, 695-702.
9. CHOY, C.L., LUK, W.H. and CHEN, F.C., 1978. Polymer, 19, 55.
10. ENNS, J.B. and SIMHA, R., 1977. Journ. Macromol. Sci. Phys., B13(1), 11-24.
11. FAVA, R., 1980. Methods of Experimental Phys. V.16, Part B-C, Acad. Press, New York.
12. FISCHER, E.W., 1957. Naturforsch, 12a, 753.
13. GOODFELLOW CAMBRIDGE LIMITED., Material Catalog, England.
14. GÜNEY, H.Y., 1989. Tek Yönlü ve İki Yönlü Yönlendirilmiş Polivinilklorür (PVC) de Mekaniksel Anizotropinin Ultrasonik Teknikle İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
15. GÜNEY, H.Y., OSKAY, T., and ÖZKAN, H.S., 1991. Journal of Polymer Science: Polymer Physics, Vol 29, 897-906.
16. HASEGAWA, R., KOBAYASHI, M. and TAKOKORO, H., 1972. Poly. J., 3, No., 5,591-599.
17. HP 4284A, 2000. Precision LCR Meter Catalog.

18. HROSKY, V. and MURIN, J., 2002. *Acta Physica Slovaca*. Vol.52, No.2, 91-100.
19. ISHIDA, Y., WATANABE, M. and YAMAFUJI, K., 1964. *Kolloid-Z.*, 200, 48.
20. JENKINS, A.D. and STANNETT, V.T., 1983. *Progress in Polymer Science*. Vol.9, Pergamon Press, Oxford.
21. KABIN, S.P., MARKEVICH, S.G. and MIKHAILOW, G.P., 1961. *Vysokomol. Soedin.*, 3, 618.
22. KAITO, A., NAKAYAMA, K. and KANETSUNA, H., 1988. *J. Polym. Sci. Poly. Phys. Ed.*, 26, 795.
23. KAKUTANI, H., 1969. *Kobunski Kagaku*, 26, 83.
24. KAKUTANI, H., 1970. *Journal of Polym. Sci.* V.8, Part A-2, 1177-1186.
25. KAWAI, H., 1969. *Jap. J. Appl. Phys.*, 8, 975.
26. KITTEL, C., 1986. *Introduction to Solid State Physics*, 6th edition.
27. KRETZ, M., MEUREN, B., SPEAT, P. and WEILL, G., 1988. *J. Polym. Sci. Poly. Phys. Ed.*, 26, 1553.
28. KELLER, A., 1957. *Phil. Mag.*, 2, 1171.
29. KULEZNEV, V.N. and SHERSHNEV, V.A., 1990. *The Chemistry and Physics of Polymers*. Mir Publishers, Moscow.
30. LEE, Y., LEFEBURE, J.M. and PORTER, R.S., 1988. *J. Polym. Sci. Poly. Phys. Ed.*, 26, 795.
31. LUONGO, J.P., 1972. *J. of Poly. Sci.*, A-2, 10, 1119-1123.
32. MANDELKERN, L., MARTIN, G.M. and QUINN, F.A., 1957. *Res. Nat. Bur. Stand.*, 58, 2745.
33. MIERABELLA, F.M., 1987. *J. Polym. Sci. Poly. Phys. Ed.*, 25, 591.
34. MOURAD, A.H.I., BEKHEET, N., EL-BUTCH, A., ABDEL-LATIF, L., NAFEE, D., BARTON, D.C., 2004. *Polymer Testing*, 24(2005), 169-180.
35. NAKAMURA, K. IMADA, K. and TAKAYANAGI, M., 1974. *Polymer*, 15, 46.
36. OWEN, J.R., 1987. *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Chapter 3, Ed. R.C. Linford.

37. ÖZKAN, H.S., 1991. İstifli Polivinilklorür (PVC) Yapısının Mekaniksel Anizotropisinin Ultrasonik Teknikle İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
38. PARK, S.C., LIANG, Y., LEE, H.S., KIM, Y.H., 2004. Polymer, 45(2004), 8981-8988.
39. PETERLIN, A. and HOLBROOK, J.D., 1965. Kolloid-Z., 203, 68.
40. PURDUE UNIVERSITY, 2004. X-ray Powder Diffraction and Phase Compound Indendification, School of Materials Engineering.
41. RATNER, M.A. and NITZAN, A., 1989. Faraday Dİscuss. Chem. Soc., 88, 19-42.
42. RAWSON, F.F. and RIDER, J.G., 1974. J. Phys. D., Appl. Phys., 7, 41.
43. RUNT, J.P. and FITZGERALD, J.J., 1997. Dielectric Spectroscopy of Polymeric Mateirals. American Chemical Society, Washington,DC.
44. SAJKIEWICZ, P., WASIAK, A. and GOCLOWSKI, Z., 1999. European Polymer Journal, 35, 423-429.
45. SAJKIEWICZ, P., 1999. European Polymer Journal, 35, 1581-1590.
46. SAÇAK, M., 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
47. SAMARA, G.A., 1992. Journal of Polymer Science, 30, 669-679.
48. SASABE, H., SAITO, S., ASAHINA, M. and KAKUTANI, H., 1969. J. Polym. Sci. A-2, 7, 1405.
49. SEANOR, D.A.,1982. Electrical Properties of Polymers. Academic, New York.
50. SPRUIEL, J.E. and CLARK, E.S., 1980. Methods of Experimental Physics, Vol. 16B.
51. STEINHART, M., SENZ, S., WEHRSPÖHN, R.B., GÖSELE, U. and WENDORFF, J.H., 2003. Macromolecules, 36, 3646-3651.
52. SUSSNER, H. et al., 1973. Phys. Letts., 46a, 6, 475.
53. TAGER, A., Physical Chemistry of Polymers. Mir Publishers, Moscow 1978.
54. TAKAYANAGI, M., IMADA, K. and KAJIYAMA, T., 1966. J. Polym. Sci. Part C, 13, 263.
55. TAKAYANAGI, M., 1967. Journ. Macromol. Sci. Phys., 1B, 407.

- 56.** TEYSSÉDRE, G., BERNES, A. and LACABANNE, C., 1993. *Journal of Polym. Sci.* V.31, 2027-2034.
- 57.** TILL, P.H., 1957. *J. Polym. Sci.*, 24, 301.
- 58.** VAN KREVELEN, D.W., 2000. *Properties of Polymers*. Elsevier Science, Amsterdam.
- 59.** WARD, I.M., 1971. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. John Wiley, London.
- 60.** YAMANATO, T. and TAMURA, M., 1976. *J.A.S.A.*, Suppl. No., 1, 546.
- 61.** WENTINK, T., 1961. *J. Apply. Phys.*, 32, 1063.



## EKLER

### EK A

#### DAİRE DİYAGRAMI (COLE-COLE MODELİ)

Cole - Cole modeli, pek çok materyalin frekansın bir fonksiyonu olarak dielektrik sabit için deneysel verileri oldukça başarılı bir şekilde açıklar.

Bu modelde dielektrik sabit başlıca dört parametreye (statik dielektrik sabiti  $\epsilon_0$ , çok yüksek frekanstaki dielektrik sabiti  $\epsilon_\infty$ , relaksasyon zamanı  $\tau$  ve relaksasyon zamanlarının dağılım parametresi  $\alpha$ ) bağlıdır.  $\epsilon_0$  ve  $\epsilon_\infty$  değerlerini deneysel olarak ölçmek, çok düşük ve çok yüksek frekanslarda ölçüm zorluğundan dolayı oldukça güçtür.

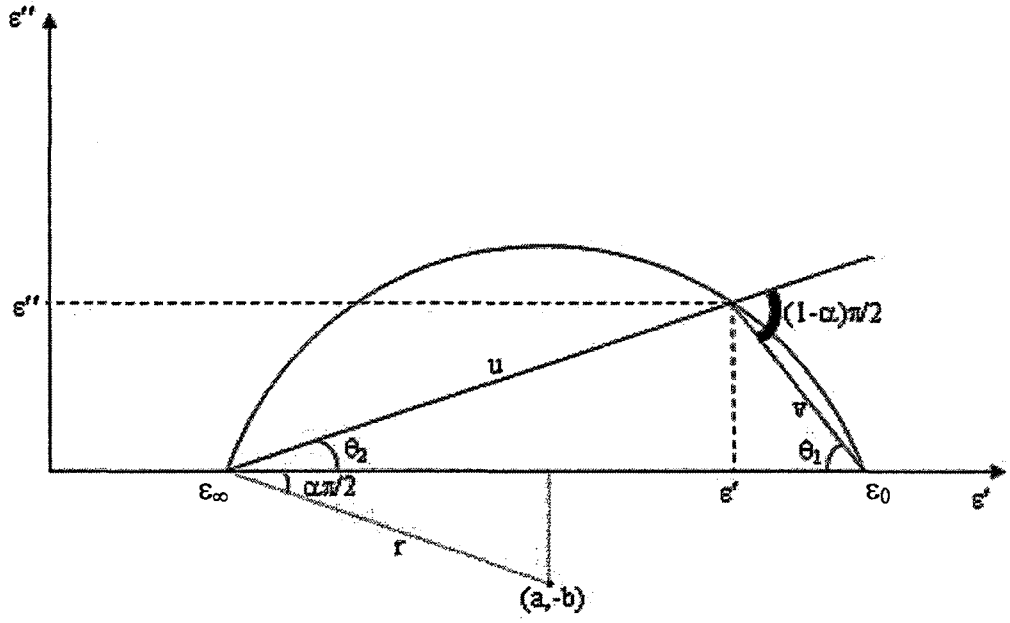
Bu modele göre kompleks dielektrik sabiti,

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad \text{A.1}$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  ve  $\omega = 2\pi f$  dir. Tek bir relaksasyon zamanı için  $\alpha = 0$  alınır.

Denklem 1 ile verilen ifade, Şekil A.1'de görüldüğü üzere,  $\epsilon' - \epsilon''$  kompleks düzleminde, merkezi (a,-b) ve yarıçapı r olan bir daire çizimini temsil eder.





**Şekil A. 1.** Kompleks düzlem gösterimi (Argand diyagramı) (Bishay 2000).

$$u = \varepsilon - \varepsilon_{\infty} \quad \text{ve} \quad v = \varepsilon_0 - \varepsilon \quad \text{A.2}$$

olduğu görülür. Kompleks dielektrik sabitinin reel ( $\varepsilon'$ ) ve imajiner ( $\varepsilon''$ ) kısımları,

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{A.3}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{A.4}$$

şeklinde ifade edilir.

Buna göre kompleks dielektrik sabiti ise,

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad \text{A.5}$$

olur.

Buradan,  $v/u$  oranı,

$$\frac{v}{u} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_\infty} = \frac{\varepsilon_0 - \left( \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \right)}{\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - \varepsilon_\infty} = \frac{i\omega\tau \left( \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \right)}{\left( \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \right)} = i\omega\tau \quad \text{A.6}$$

elde edilir. Bu durumda,

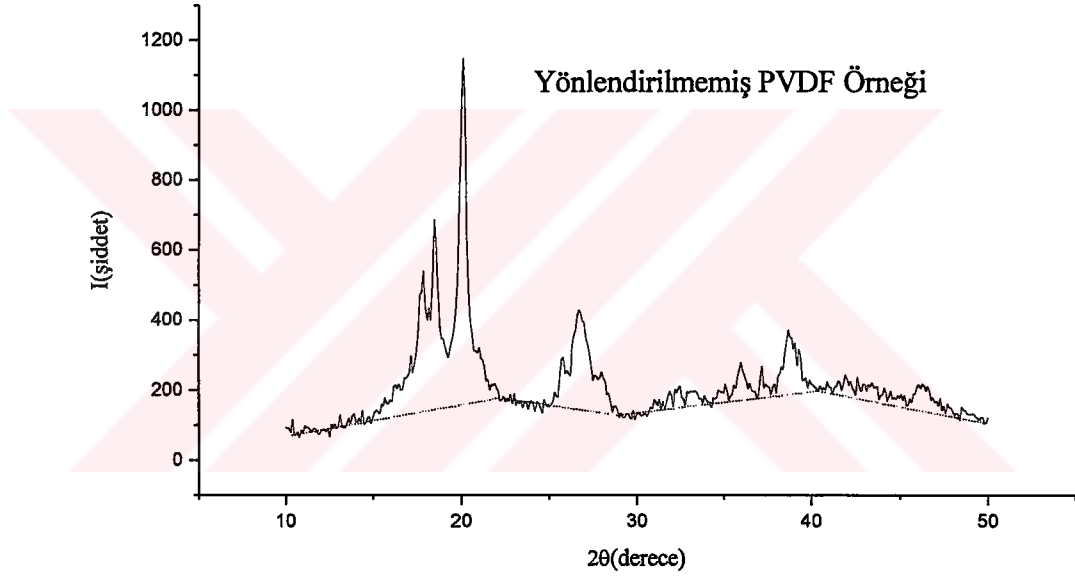
$$|v/u| = \omega\tau \quad \text{A.7}$$

yazılabilir (Bishay 2000).



## KRİSTALİNİTE ORANI İÇİN HATA HESABI

$A_T$ ,  $A_A$  ve  $A_K$  sırasıyla, x-ışını kırınım desenlerinde görülen (Şekil B.1) piklerin altında kalan toplam alanı, amorf kesrin alanını ve kristalin kesrin alanını göstermektedir.



**Şekil B. 1.** Yönlendirilmemiş PVDF'e ait x-ışını spektrumu.

Toplam alan  $A_T$ , Origin Pro6.1 çizim programıyla doğrudan hesaplandı. Amorf kesire ait alan ( $A_A$ ) ise, kırmızı çizgelerin altında kalan alanlar olup ayrıca hesaplandı. Böylece, kristalin kesrin alanı  $A_K = A_T - A_A$  ifadesinden elde edildi.

Amorf kesrin alanı hesaplanırken, herhangi bir yamuğun alanını ( $S$ ) veren

$$S = \frac{(a + c)}{2} h \quad \text{B.1}$$

bağıntısı kullanıldı. Burada,  $a$  ve  $c$  Şekil B.1'de görülen düşey eksene (şiddet),  $h$  ise yatay eksene ( $2\theta$ ) ait parametrelerdir.

Bu hesaplamadaki mutlak hata,

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial a} \delta a + \frac{\partial S}{\partial c} \delta c + \frac{\partial S}{\partial h} \delta h = \frac{h}{2} \delta a + \frac{h}{2} \delta c + \left( \frac{a+c}{2} \right) \delta h \quad \text{B.2}$$

şeklinde ifade edilir.

Buradan da ortalama mutlak hata,

$$\delta S = S \sqrt{\left( \frac{\delta a}{a+c} \right)^2 + \left( \frac{\delta c}{a+c} \right)^2 + \left( \frac{\delta h}{h} \right)^2} \quad \text{B.3}$$

bulunur.

Burada, Denklem B.3. ile verilen eşitlikte S yerine, Amorf kesrin alanını gösteren,  $A_A$  ifadesini kullanırsak,

$$\delta A_A = A_A \sqrt{\left( \frac{\delta a}{a+c} \right)^2 + \left( \frac{\delta c}{a+c} \right)^2 + \left( \frac{\delta h}{h} \right)^2} \quad \text{B.4}$$

yazabiliriz.

Kristalin kesrin alanı, tüm alana oranlanırsa,  $X_K$  kristalin oranı;

$$X_K = \frac{A_K}{A_T} = \frac{A_T - A_A}{A_T} \quad \text{B.5}$$

bağıntısıyla hesaplanır.

Kristalin oranı ( $X_K$ ) için ortalama mutlak hata ise,

$$\delta X_K = X_K \sqrt{\left( \frac{\delta A_A}{A_T - A_A} \right)^2} = X_K \sqrt{\left( \frac{\delta A_A}{A_K} \right)^2} = X_K \frac{\delta A_A}{A_K} \quad \text{B.6}$$

ifadesiyle hesaplanır.

Buna göre kristalin oranı,  $(X_K \pm \delta X_K)$  şeklinde verilir.

Yönlendirilmemiş PVDF'e ait kristalin oranının belirlenmesindeki hata hesapları için bir örnek şu şekilde verilebilir;

**Örnek:**

$A_T = 446.68 \text{ br}^2$ ,  $A_A = 276.85 \text{ br}^2$  ve  $A_K = A_T - A_A = 169.83 \text{ br}^2$  bulunur.

$\delta a = \delta c = 0.131$  ve  $\delta h = 0.073$  dir. Buradan  $\delta A_A = 4.53$  hesaplanır. Kristalin oranı,

$$X_K = \frac{A_K}{A_T} = 0.3802 \text{ olur.}$$

Bu durumda,  $\delta X_K = 0.027$  olur. Böylece,  $X_K = (0.3802 \pm 0.027)$  şeklinde verilir.

Bağıl hata ise,

$$\frac{\delta X_K}{X_K} = \frac{0.027}{0.3802} \times 100 = 7.1\% \text{ şeklinde elde edilir.}$$

### LCR METRE ÖLÇÜMLERİNE AİT HATA HESAPLARI

LCR metre ile , örneğin sığası  $C_P$  ve kayıp faktörü  $D$  ölçüldü. Bu fiziksel büyüklüklere ait ölçüm değerleri kullanılarak, kompleks dielektrik sabitinin reel ( $\kappa'$ ) ve imajiner ( $\kappa''$ ) kısımları sırasıyla,

$$\kappa' = \frac{C_P d}{\epsilon_0 A} \quad \text{C.1}$$

ve

$$\kappa'' = \kappa' D \quad \text{C.2}$$

bağıntıları kullanılarak hesaplandı.

Burada,

$d$  : örnek kalınlığı,

$A$  : örneğin yüzey alanı ( $A = \pi r^2$ )

$\epsilon_0$  : boşluğun permitivitesi.

$\kappa'$  ve  $\kappa''$  için mutlak hatalar;

$$\delta\kappa' = \kappa' \sqrt{\left(\frac{\delta C_P}{C_P}\right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{2\delta r}{r}\right)^2} \quad \text{C.3}$$

ve

$$\delta\kappa'' = \kappa'' \sqrt{\left(\frac{\delta\kappa'}{\kappa'}\right)^2 + \left(\frac{\delta D}{D}\right)^2} \quad \text{C.4}$$

ile verilir. Bu eşitliklerde,  $\delta d = \delta r = 1 \times 10^{-6}$  m dir.

$C_P$  ve  $D$  için hata hesaplarında Denklem C.5 ile verilen bağıntıdan yararlanıldı.

$A_e$ , doğruluğu hesaplanacak olan fiziksel büyüklük olmak üzere;

$$A_e = \pm [A + (K_a + K_{aa} + K_b \times K_{bb} + K_c) \times 100 + K_d] \times K_e \quad [\%] \quad \text{C.5}$$

şeklinde ifade edilir ( HP 4284A 2000).

Burada,

- A : Temel doğruluk (0.05)
- $K_a$  : Empedans orantılı faktör
- $K_{aa}$  : Kablo uzunluk faktörü
- $K_b$  : Empedans orantılı faktör
- $K_{bb}$  : Kablo uzunluk faktörü
- $K_c$  : Kalibrasyon interpolasyon faktörü
- $K_d$  : Kablo uzunluk faktörü
- $K_e$  : Sıcaklık faktörü

Bu parametreler, çalışılan sıcaklık ve frekansa göre çok az farklılıklar gösterebilir. Ancak, genelde standart değerler olarak kabul edilen 1 kHz frekans ve oda sıcaklığı için, yönlendirilmemiş PVDF'e ait bir örnek hata hesabı aşağıda verilmiştir:

**Örnek:**  $C_p$ -D ölçümü (Yönlendirilmemiş PVDF örneği için). Tablo C.1'de ölçüm koşulları ve sonuçları verilmektedir.

**Tablo C. 1.** Belirli koşullarda elde edilen LCR metre ölçüm sonuçları.

f (Hz)	1000
T (K)	300
Test sinyali ( $V_{rms}$ )	1
Kablo uzunluğu (m)	2
İntegrasyon zamanı	Medium
$C_p$	$4.1 \times 10^{-12}$ F
D	0.013357

Örneğin empedansı  $Z_m$ ,

$$|Z_m| = \frac{1}{2\pi f C_p} = 39 \text{ M}\Omega$$

$$K_a = \left( \frac{1 \times 10^{-3}}{|Z_m|} \right) \left( 1 + \frac{200}{V_s} \right) = 33 \times 10^{-12} \quad (V_s = mV_{rms} = 1000 \text{ volt, Test sinyali}).$$

$$K_{aa} = \frac{K_a}{2} = 16.5 \times 10^{-12}$$

$$K_b = |Z_m| \left( 1 \times 10^{-9} \right) \left( 1 + \frac{70}{V_s} \right) = 61.2 \times 10^{-3} \quad (V_s = mV_{rms} = 1000 \text{ volt, Test sinyali}).$$

$$K_{bb} = 1 + 10 \times f_m = 1.01 \quad [f_m : \text{Test frekansı (MHz)}].$$

$$K_c = 0$$

$$K_d = 5 \times 10^{-4} (1 + 50 \times f_m) = 5.25 \times 10^{-4} \quad [f_m : \text{Test frekansı (MHz)}].$$

$$K_e = 1 \quad (18-28^\circ\text{C arasında 1 alınır}).$$

Bu değerlere göre;

$$\delta C_p = \pm [A + (K_a + K_{aa} + K_b \times K_{bb} + K_c) \times 100 + K_d] \times K_e \cong 6.2 \quad [\%]$$

veya

$$\delta C_p = 0.062 \text{ pF}$$

bulunur. Buna göre;  $C_p = (4.1 \pm 0.062) \text{ pF}$  şeklinde ifade edilir.

Kayıp faktörü için,

$$\delta D = \frac{\delta C_p}{100} = 0.00062$$

bulunur. Buradan da,  $D = (0.013357 \pm 0.00062)$  yazılabilir.

Kompleks dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımları,  $\kappa'$  ve  $\kappa''$  değerleri için mutlak hatalar ise şu şekilde hesaplandı;

Yönlendirilmemiş örnek kalınlığı  $d = 0.535 \times 10^{-3} \text{ m}$ , örnek yarıçapı  $r = 3 \times 10^{-3} \text{ m}$  ve  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{Nm}^2$  olmak üzere

$$\kappa' = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A} = 8.77 \quad \text{ve} \quad \kappa'' = \kappa' D = 0,117$$

olarak hesaplandı. Buna göre,

$$\delta \kappa' = \kappa' \sqrt{\left(\frac{\delta C_p}{C_p}\right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{2\delta r}{r}\right)^2} \quad \text{ve} \quad \delta d = \delta r = 1 \times 10^{-3} \text{ mm} = 1 \times 10^{-6} \text{ m} \text{ değerleri}$$

için;

$$\delta \kappa' = 0.132 \text{ elde edilir.}$$

Böylece reel kısım için,  $\kappa' = (8.77 \pm 0.132)$  yazılabilir.



İmajiner kısım  $\kappa'' = \kappa'D$  ifadesinden,  $\kappa'' = 0.117$  olarak hesaplandı.

Buradan,

$$\delta\kappa'' = \kappa'' \sqrt{\left(\frac{\delta\kappa'}{\kappa'}\right)^2 + \left(\frac{\delta D}{D}\right)^2} \text{ bağıntısı kullanılarak,}$$

$\delta\kappa'' = 0.0057$  elde edildi. Böylece,  $\kappa'' = (0.117 \pm 0.0057)$  şeklinde verilebilir.

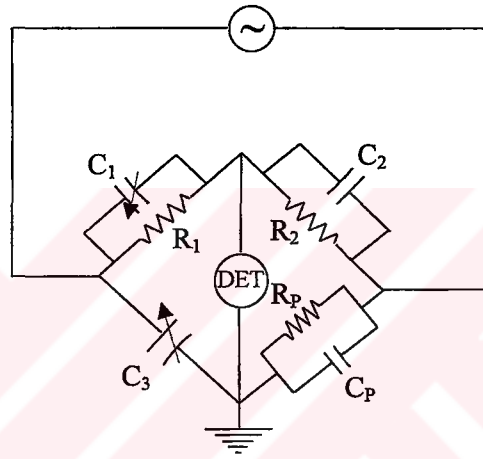
Sonuç olarak,  $C_P$ ,  $D$ ,  $\kappa'$  ve  $\kappa''$  fiziksel büyüklüklerindeki doğruluklar Tablo C.2'de verilmektedir.

**Tablo C. 2.**  $C_P$ ,  $D$ ,  $\kappa'$  ve  $\kappa''$  için bağıl hatalar.

$\frac{\delta C_P}{C_P} \times 100$	$\pm \% 1.51$
$\frac{\delta D}{D} \times 100$	$\pm \% 4.64$
$\frac{\delta \kappa'}{\kappa'} \times 100$	$\pm \% 1.5$
$\frac{\delta \kappa''}{\kappa''} \times 100$	$\pm \% 4.87$

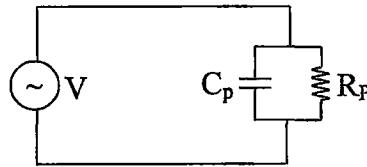
## KOMPLEKS DİELEKTRİK SABİTİNİN REEL ve İMAJİNER KISIMLARINI VEREN İFADELERİN TÜRETİLMESİ

Örneklerin empedans ölçümü için en uygun yöntem, Şekil D.1 ile verilen bir ac empedans köprüsüdür.



Şekil D. 1. ac empedans köprüsü (Fava 1980).

Burada örnek, bir devre elemanı (kondansatör) ile paralel bağlanmıştır (Şekil D.2).



Şekil D. 2. Paralel bağlı RC devresi.

Uygulanan sinüzoidal gerilim,  $V = V_0 e^{i\omega t}$  ve direnç ile kondansatör üzerinden geçen akımlar sırasıyla,  $I_R = V/R$  ve  $I_C = \frac{dQ}{dt} = i\omega C_p V$  şeklinde ifade edilir. Sinüzoidal alan içinde dielektriklerin fenomenolojik tanımı yapılırken, genellikle kompleks dielektrik ( $\kappa$ ) fonksiyonu,

$$\kappa = \kappa' - i\kappa'' \quad \text{D.1}$$

şeklinde ifade edilir.

Burada,  $\kappa'$  ve  $\kappa''$  sırasıyla, kompleks dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımlarıdır.

Toplam akım I,

$$I = I_R + I_C = \left( \frac{1}{R} + i\omega C_P \right) V \quad \text{D.2}$$

ile verilir. Burada,  $G = \frac{1}{R}$  dielektrik iletkenlik ve  $C_P = C_0 \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = C_0 \kappa'$  yerlerine yazılırsa,

$$I = (G + i\omega C_0 \kappa') V \quad \text{D.3}$$

bulunur. Kompleks permitivite  $\epsilon$ ,

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad \text{D.4}$$

dir. Ayrıca,  $\kappa = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \kappa' - i\kappa''$  olduğuna göre, toplam I akımını

$$I = (i\omega\epsilon' + \omega\epsilon'') \frac{C_0}{\epsilon_0} V = i\omega C_0 \kappa V = i\omega C_0 V (\kappa' - i\kappa'') = (\omega\kappa'' + i\omega\kappa') C_0 V \quad \text{D.5}$$

şeklinde yazabiliriz.

Denklem D.3 yeniden düzenlenirse,

$$I = \left( \frac{G}{C_0} + i\omega\kappa' \right) C_0 V \quad \text{D.6}$$

elde edilir. Denklem D.5 ve denklem D.6 karşılaştırılırsa,

$$\omega\kappa'' = \frac{G}{C_0} \quad \text{D.7}$$

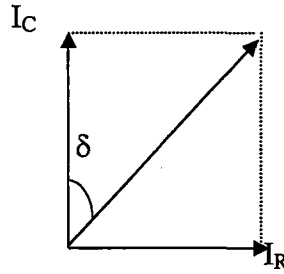
bulunur.  $C_0 = \frac{A}{d} \epsilon_0$  ifadesi denklem B.7'de yazılırsa, kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmı  $\kappa''$ ,

$$\kappa'' = \frac{dG}{A\omega\epsilon_0}$$

D.8

şeklinde elde edilir.

Devredeki elemanların akımları arasındaki faz farkını bir vektör diyagramı ile gösterebiliriz (Şekil D.3),



**Şekil D. 3.** Faz farkını gösteren vektör diyagramı.

Faz kayması, genellikle  $\delta$  kayıp açısı ile gösterilir. Buradan,

$$\tan\delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{G}{\omega C_P}$$

D.9

eşitliği yazılabilir. Burada  $\tan\delta$ , kayıp faktörü (D) olarak da ifade edilir.

Denklem D.8 ve denklem D.9'dan ve  $\tan\delta = \frac{\kappa''}{\kappa'}$  ifadesinden yararlanarak,

$$\kappa' = \kappa'' \frac{\omega C_P}{G}$$

D.10

bulunur. Burada,  $\kappa'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0}$  olduğuna göre, kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı

$$\kappa' = \frac{dC_P}{A\epsilon_0}$$

D.11

şeklinde elde edilir.

## VF BAĞINTISININ TÜRETİLMESİ

Serbest hacim teorisine göre, her polimer bir camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ile karakterize edilir. Bu sıcaklığın üzerinde bir zincir segmentinin titreşim enerjisi, hem diğer segmentlerin uyguladığı basınca karşı koymak, hem de titreşim hareketini yapabilmek için kendi etrafında küçük boşluklar oluşturmaya yeterlidir. Bu ekstra boşluk, her segmentin serbest hacmi ( $v_f$ ) olarak adlandırılır ve yaklaşık ortalama değeri de  $\bar{v}_f$  şeklinde ifade edilir. Zaman zaman,  $v_f$  serbest hacmi, toplam hacim  $v$ 'ye yaklaşır. Bu durumda, bir geçiş hareketi görülebilir. Serbest hacmin, tüm hacmi geçme olasılığı  $P$ ,

$$P = \exp(-v/v_f) \quad \text{E.1}$$

ile verilir.

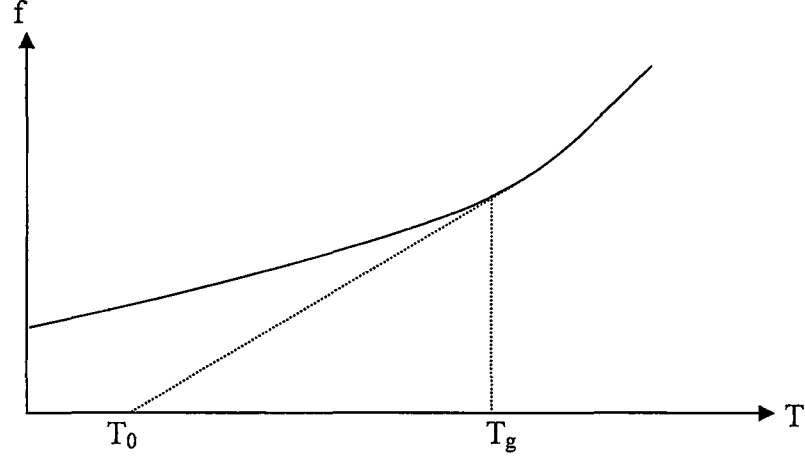
Bu ifade, parçacıkların bir enerji bariyerini aşma olasılığı için, Arrhenius  $\{\exp(-E/kt)\}$  eşitliğinin bir benzeridir ve cam geçiş sıcaklığının üzerinde polimerlerin ve sıvıların, difüzyonel ve viskoelastik değişimlerinden sorumludur.

Bu ifade biçimi genel olmasına rağmen,  $\bar{v}_f$  ve  $v$  parametrelerinin yorumu farklı olabilir. Örneğin,  $\bar{v}_f$ , serbest hacim için düzeltilebilir ve olası bir yapısal değişim için gerekli hacim olarak tanımlanan aktivasyon hacmi  $v^*$ , toplam  $v$  hacminin yerine kullanılabilir. Makroskobik yaklaşımda polimerin serbest hacim kesri  $f$ ,

$$f = \frac{\bar{v}_f}{v} = \frac{V_f}{V} \quad \text{E.2}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $V$  ve  $V_f$  sırasıyla polimerin toplam hacmi ve toplam serbest hacmidir.

Şekil E.1, serbest hacim kesri  $f$ 'nin sıcaklıkla değişimini göstermektedir (Owen 1987).



**Şekil E. 1.** Serbest hacim kesrinin sıcaklık değişimi (Owen 1987).

$T_g \ll T < T_g + 150 \text{ } ^\circ\text{C}$  için, serbest hacim kesri,

$$f = \alpha(T - T_0) \quad \text{E.3}$$

eşitliği ile verilir.

$f$ 'nin ekstrapolasyonundan elde edilen  $T_0$  sıcaklığı, ideal geçiş sıcaklığı olarak tanımlanır ve yaklaşık olarak  $T_g$  camı geçiş sıcaklığından  $50 \text{ } ^\circ\text{C}$  aşağıda hesaplanmıştır.  $\alpha$  ise, termal genleşme katsayısıdır ve yaklaşık  $0.0005 \text{ } (^\circ\text{C})^{-1}$  dir.

E.2 Denklemi ile verilen ifade, E.1 Denkleminde yerine yazılırsa,

$$P = \exp(-1/f) \quad \text{E.4}$$

bulunur.

E.3 Denklemi ile verilen  $f$  serbest hacim kesri, E.4 Denkleminde yerine yazıldığında ise,

$$P = \exp\left[\frac{-1}{\alpha(T - T_0)}\right]$$

veya

$$P = \exp[-B(T - T_0)] \quad \text{E.5}$$

elde edilir. Burada,  $B = \frac{v^*}{\alpha v}$  dir.

E.5 eşitliği, oldukça genel bir ifade olduğundan, bu eşitlikteki üstel faktörlerin düşük sıcaklık bağımlılığı için düzeltilmesiyle, iletkenlik, difüzyon katsayısı ve relaksasyon zamanı gibi fiziksel büyüklüklere uyarlanabilir. Örneğin,

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E}{k(T - T_0)}\right]$$

veya

$$\omega = \omega_0 \exp\left[\frac{-E}{k(T - T_0)}\right] \quad \text{E.6}$$

şeklinde yazılabilir.

Burada  $\tau$ , relaksasyon zamanı ve  $\omega\tau = 1 \Rightarrow \omega = 1/\tau$  dir. Burada B katsayısı, aktivasyon hacminden dolayı aktivasyon enerjisi olarak (E) tanımlanmıştır (Owen 1987).

**AKTİVASYON ENERJİSİ HESABINA AİT HATA HESAPLARI**

Aktivasyon enerjileri,

$$\omega = \omega_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (\text{Arrhenius bağıntısı}) \quad \text{F.1}$$

ve

$$\omega = \omega_0 e^{-\frac{E}{k(T-T_0)}} \quad (\text{VF bağıntısı}) \quad \text{F.2}$$

ifadeleri kullanılarak hesaplandı.

Hesaplar yapılırken, sadece T değişken olarak alındı. Böylece,  $\alpha$ -geçişine ait aktivasyon enerjisi hesaplanırken kullanılan Arrhenius bağıntısı ile  $\beta$ -geçişine ait aktivasyon enerjisi hesaplanırken kullanılan VF bağıntısının her ikisinde de hata oranı aynıdır.

Arrhenius bağıntısında, eşitliğin her iki yanının logaritması alınırsa;

$$\log \omega = \log \omega_0 - \frac{E}{kT} \log e \quad \text{F.3}$$

elde edilir. Burada,  $\log e = 0.43$  ve  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 0.33 \times 10^{-23} \text{ cal/K}$  dir.

Denklem F.1'den E aktivasyon enerjisi çekilirse,

$$E = -kT \log(\omega / \omega_0) \quad \text{F.4}$$

elde edilir. Denklem F.4'de T'yi değişken alıp, diğer fiziksel büyüklükleri de  $A = k \log(\omega / \omega_0)$  şeklinde tanımlarsak Denklem F.4 aşağıdaki gibi,

$$E = -AT \quad \text{F.5}$$

basitçe ifade edilebilir. E için mutlak hata,

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial T} \delta T = -A \delta T \quad \text{F.6}$$



şeklinde bulunur.

$(\delta E)^2 = A^2(\delta T)^2$  ve  $\frac{(\delta E)^2}{E^2} = \frac{(\delta T)^2}{T^2}$  olur. Böylece, E aktivasyon enerjisi için ortalama mutlak hata;

$$\delta E = E \frac{\delta T}{T} \quad \text{F.7}$$

olarak ifade edilir.

Aşağıda, yönlendirilmemiş PVDF için sabit bir frekansta örnek bir hesaplama verilmektedir.

### Örnek:

$f = 500$  Hz sabit frekans değeri için,  $\alpha$ -geçişine ait pik maksimum sıcaklığı,  $T = 380.76$  K dir.

$\omega = 2\pi f = 3140$  ve  $\log \omega = 3.49$  olur. E-1/T grafiğinden  $\log \omega_0 = 3.99$  bulunur. Buradan,

$\log \omega = \log \omega_0 - \frac{E}{kT} \log e$  ifadesinde değerler yerine yazılırsa;

$E \cong 880$  cal/mol bulunur. Buradan, ortalama mutlak hata,  $\delta E = 11.54$  cal/mol olur. Böylece,  $\frac{\delta E}{E} \times 100 = \%1.31$  elde edilir. Sonuç olarak;

$(E \pm \delta E) = (880 \pm 11.53)$  cal/mol yazılabilir.

## ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Rize’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmit’te tamamladı. 1989 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü’nden 1994 yılında mezun oldu. Eylül 1994-Aralık 1997 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.

1995 yılında Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümünde Arş. Görevlisi olarak başladığı görevine, 2000 yılından beri Öğretim Görevlisi olarak devam etmektedir.

