

165589

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON KATKILI PVDF-HFP (HEGZAFLOROPROPİLEN
VİNİLİDİNFLORİD) KOPOLİMERİN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN SICAKLIĞA BAĞLILIĞI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizikçi Gülbeden LİKOĞLU

Anabilim Dalı: Fizik

Danışman: Prof. Dr. H.Yüksel GÜNEY

MAYIS 2006

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON KATKILI PVDF-HFP(HEGZAFLOROPROPİLEN
VİNİLİDİNFLORİD) KOPOLİMERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
SICAKLIĞA BAĞLILIĞI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizikçi Gülbeden LİKOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25 Mayıs 2006

Tezin Savunulduğu Tarih: 04 Temmuz 2006


Tez Danışmanı

Prof.Dr. H. Yüksel GÜNEY



Üye

Prof.Dr. Taner OSKAY



Üye

Yrd.Doç.Dr. Selim KARA



MAYIS, 2006

**KARBON KATKILI PVDF-HFP (HEGZAFLOROPROPİLEN
VİNİLİDİNFLORİD) KOPOLİMERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
SICAKLIĞA BAĞLILIĞI**

Gülbeden LİKOĞLU

Anahtar Kelimeler: PVDF, PVDF-HFP, Elektriksel özellikler, Karbon siyahı, Histerezis, I-V Karakteristiği, Kalıcı Polarizasyon.

Özet: Elektriksel olarak iyi bir yalıtkan olan polimer malzemelerin, değişik yöntemlerle metallere yakın elektriksel iletkenlik kazandırılabilirdiğinin belirlenmesiyle, bu malzemelere olan ilgi giderek artmıştır. Günümüzde entegre devrelerde, yarıiletken çiplerde, hafif pillerin yapımında, transistör ve diod yapımında kullanılmaya başlanmışlardır. Polimerlerin elektriksel özellikleri, kimyasal yapılarına, amorf-kristalin oranlarına, elektriksel iletkenliğini artırmak için kullanılan katkı çeşidine ve miktarına önemli derecede bağlıdır.

Çalışmada, Goodfellow Cambridge Limited'ten temin edilen karbon katkılı PVDF-HFP kopolimerinin I-V karakteristiği, elektrik alan, sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak incelendi. Aynı firmanın kataloglarında bu örneğin sadece yarıiletken özelliğinden bahsedilmekte ancak; diğer hiç bir elektriksel özelliği hakkında bilgi verilmemektedir. X-ışını ve LCR Metre ölçüleriyle örnek karakterize edilmeye çalışıldı ve saf PVDF, saf PVDF-HFP örneklerinin iletkenlik özellikleriyle karşılaştırıldı.

I-V ölçümlerinin sonuçları, karbon katkılı PVDF-HFP'nin elektriksel özelliklerinin saf PVDF-HFP'ye benzer olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, karbon katkısının elektriksel iletkenliği artırdığı gözlemlendi. İletkenliğin elektrik alan ve sıcaklığa bağlı değişimleri deneysel olarak elde edildi. Özellikle iletkenliğin sıcaklık ile yarıiletkenlerde olduğu gibi artmasına karşın belli bir elektrik alandan sonra azalma eğiliminde olduğu belirlendi. Diğer polimerlerde gözlenen histerezis I-V karakteristiğinin, kullandığımız malzemenin dipolar yapıya sahip olmasından dolayı çok daha belirgin olduğu görüldü.

**DEPENDENT ON TEMPERATURE OF THE ELECTRICAL PROPERTIES
OF CARBON-FILLED PVDF-HFP
(HEXAFLUOROPROPYLENEVINYLIDENEFLUORIDE) COPOLYMER**

Gülbeden LİKOĞLU

Key words: PVDF, PVDF-HFP, Carbon black, Electrical properties, Hysteresis, I-V characteristics, Remanent polarization.

Abstract: Since the invention of polymers, which are known as good insulators, can produce with different methods as conductive as metals the interest to these materials has been increased. Today, these materials are started to use in integrated device, semi-conductor chips, production of light battery, transistor and diode. The electrical properties of polymers have been particularly depended on chemical structures, the rate of amorphous-crystalline, the amount and types of filler which is used for increasing electrical conductivity.

In this study, the I-V characteristic of carbon-filled PVDF-HFP copolymer assured from Goodfellow Cambridge Limited, has been investigated as functions of electrical field, temperature and time. The materials are explained with semi-conductor properties, but there is no information given about other electrical properties in firm's catalog. The materials have been tried to characterize by using the measurements of X-ray and LCR Meter and have been compared with the conductivity properties of pure PVDF and PVDF-HFP samples.

The results of I-V measurements showed that the electrical properties of carbon-filled PVDF-HFP were similar to pure PVDF-HFP. In addition, the affect of carbon filler is observed. The variation of conductivity depended on electrical field and temperature is obtained as experimental. In spite of the conductivity with using temperature has been especially increasing as semi-conductor, it has been tended to decrease after a certain electrical field. Because of having dipolar structure the materials, which we use, are have been more prominent than the characteristics of hysteresis I-V observed in other polymers.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çok yakın bir zamana kadar polimerler, elektriksel olarak yalıtkan malzemeler olarak biliniyorlardı. Polimerlerin bir metal kadar iletken olabilmeleri ve ayrıca metallere göre daha iyi özelliklere sahip olmalarından dolayı bir çok araştırmacının ilgi odağı olmuştur. Günümüzde artık polimerler , metallerin yerine kullanılmaya başlamıştır.

X-ışınımı deneyleri hariç diğer bütün ölçümler Kocaeli Üniversitesi Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Çalışmada sıkıntı yaratan, literatürde ölçüm sonuçlarını karşılaştırabilecek tam bir bilginin olmaması ve ayrıca çalışmada kullandığımız karbon katkılı PVDF-HFP' nin içeriğini (içindeki PVDF/HFP oranları ve karbon yüzdesini) bilmememizdi. Ölçümlerin tamamı bilgisayar kontrolü ile yapıldı. Örneklerin X-ışını kırınım ölçümleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde alındı.

Kocaeli Üniversitesi Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarına yaptığı katkılardan dolayı çalışmamın büyük kısmını burada tamamlamama yardımcı olan, deneylerimde ve teorik çalışmamda büyük desteğini gördüğüm hocam Sayın Prof.Dr. H.Yüksel GÜNEY'e (KOÜ.F.E.F.) , Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarında karşılaştığımız sorunlara çözüm getiren Sayın Prof.Dr. Taner OSKAY'a (KOÜ.F.E.F.), ölçümler sırasında ve tezimin yazımında bana yardımcı olan hocalarım Arş. Gör. A. Uğur KAYA (KOÜ.F.E.F.) ile Öğretim Görevlisi Dr. Ersel ÖZKAZANÇ'a (KOÜ.F.E.F.), çalışma arkadaşım Arş. Gör. Ufuk ABACI'ya, teknisyenimiz Hakan YAZICIOĞLU'na ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme, Yrd.Doç.Dr. Mehmet SARIŞIK'a (KOÜ.Derbent M.Y.O.) ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1. POLİMERLER.....	1
1.1 Giriş.....	1
BÖLÜM 2. POLİMERLERİN YAPISI ve SINIFLANDIRILMASI.....	4
2.1 Kimyasal Yapısı	4
2.1.1. Geometrik izomerler	8
2.1.2. Polimerlerin adlandırılması.....	9
2.2. Fiziksel Yapısı.....	11
2.2.1. Konfigürasyon.....	11
2.2.2. Konformasyon.....	12
2.2.3. Polimer morfolojisi	13
2.2.3.1. Kristallinite	13
2.3 Polimerlerin Sınıflandırılması	16
2.3.1. Kimyasal yapılarına göre polimerler.....	16
2.3.1.1. Organik polimerler.....	16
2.3.1.2. İnorganik polimerler	16
2.3.1.2.1. Organik-inorganik polimerler.....	17
2.3.1.2.2. Metal kompleks polimerleri	17
2.3.1.2.3. Tamamen inorganik polimerler	17
2.3.2. Bileşiklerin kaynağına göre polimerler.....	17
2.3.2.1. Sentetik polimerler.....	17

2.3.2.2. Doğal polimerler	17
2.3.3. Polimer zincirinin şekline göre polimerler.....	18
2.3.4. Isısal davranışlarına göre polimerler	18
2.3.5. Polimer zincirinin düzenlenişine göre polimerler	18
2.3.6. Tekrarlayan birimin bileşimine göre polimerler	18
2.3.6.1. Poliesterler	18
2.3.6.2. Poliamidler	19
2.3.6.3. Poliakrilatlar	19
2.3.7. Monomer çeşitlerine göre polimerler	19
2.3.7.1. Gelişigüzel kopolimerler	19
2.3.7.2. Ardarda kopolimerler	19
2.3.7.3. Blok kopolimerler	20
BÖLÜM 3 POLİMERLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİ	21
3.1. Camsı Geçiş Sıcaklığı	21
3.2. T_g ve Mekaniksel Özellikler	23
BÖLÜM 4 POLİMERLERDE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK	25
4.1 Giriş	25
4.2. Elektriksel İletkenlik	31
4.2.1. Yük taşıyıcıları	32
4.2.1.1. İçsel yük taşıyıcı oluşumu	33
4.2.1.2. Kirlilik iletkenliği	35
4.2.2. Lokalize durumlar	36
4.2.3. Enjeksiyon işlemi	39
4.2.4. İyonik iletkenlik	40
4.3. İletken polimerler	42
4.3.1 İletken polimerlerin temel karakteristikleri, katkılama ve yapısı.....	43
4.3.1.1. Materyallerin iletkenlik sınıflandırması.....	43
4.3.1.2. Katkılama ve dopantlar	44
4.4. Katkılanarak iletken hale getirilmiş polimerler	45

BÖLÜM 5 PVDF-HFP KOPOLİMERİN YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ	46
5.1. PVDF Tabanlı Kopolimerin Keşfi ve PVDF-HFP'nin Genel Özellikleri.....	46
5.2. Karbon Elementi.....	51
5.2.1. Karbon siyahı katkılı tek polimer blendler.....	51
5.2.2. İletim mekanizmaları	52
5.2.3. Polimer blendlerde karbon siyahı	56
BÖLÜM 6 DENEYSEL ÇALIŞMA	57
6.1. PVDF Homopolimeri ve PVDF-HFP Kopolimeri ile Yapılan Bazı Deneysel Çalışmalar.....	57
6.1.1. Florinleştirilmiş karbon siyahı katkılı PVDF kompozitlerin elektriksel karakteristikleri	57
6.1.2. PZT/PVDF-HFP kompozitte piezoelektrik aktivite çalışması	59
6.1.3. P(VDF-HFP)/PVDF-(PC+DEC)-LiClO ₄ polimer jel elektrolitlerde iyonik iletim	63
6.2. Örneklerin Hazırlanması	67
6.4 Örneklerin Karakterizasyonu.....	71
6.4.1. X-ışını kırınım incelemeleri	71
6.4.2. LCR Metre ile dielektrik ölçümler.....	75
6.4.3. İletkenlik ölçümleri	80
6.4.3.1. Ölçüm sonuçları.....	84
BÖLÜM 7 SONUÇLAR	107
KAYNAKLAR	125
ÖZGEÇMİŞ	128

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

A	: Alan
C_p	: Örneğin ölçülen sığası
D	: Kayıp faktörü
E	: Elektrik alan
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_F	: Fermi enerji seviyesi
I	: Akım
J	: Akım yoğunluğu
k	: Boltzman sabiti
κ	: Dielektrik sabiti
n	: Yük taşıyıcı yoğunluğu
R	: Direnç
T	: Sıcaklık
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_e	: Erime sıcaklığı
V	: Potansiyel farkı
σ	: İletkenlik
μ	: Yük taşıyıcı mobilitesi
ϕ	: İş fonksiyonu
W_{ion}	: İyonlaşma enerjisi
ρ	: Özdirenç
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
PVDF	: Poli vinilidiflorid
PVDF-HFP	: Hegzafloropropilen vinilidiflorid
PVC	: Poli vinilklorid
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
FCB	: Florinleştirilmiş karbon siyahı
THF	: Tetrahidrofur

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri	5
Şekil 2. 2.Metan molekülünün üç farklı moleküler geometri yoluyla gösterimi.....	6
Şekil 2. 3.Polimer zincirine ait stereizomerler (a) izotaktik, (b) sindiyotaktik, (c) ataktik.....	12
Şekil 2. 4. Kristalin ve amorf yapı gösterimi.....	13
Şekil 2. 5.Polimerlerin kristalin ve amorf yapı gösterimi	14
Şekil 2. 6. Yarı kristalin polimer yapısının gösterimi	15
Şekil 3. 1. Kristallenebilen polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri. (a) sıvı bölgesi, (b) bir miktar esneklik gösteren sıvı, (c) kauçuksu bölge, (d) camı bölge, (e) kauçuk, (f) camı bir matris içindeki kristaller.	22
Şekil 3. 2. Camı geçiş sıcaklığının (a) üstünde ve (b) altındaki materyallerin davranışları.....	24
Şekil 4.1 Materyallerin İletkenlikleri	26
Şekil 4. 2. Düzenli malzemelerden düzensiz malzemelere geçiş: (a) düzenli kovalent, (b) düzensiz kovalent, (c) düzenli moleküler, (d) düzensiz moleküler	28
Şekil 4. 3. p-n bağlantılı katkılı poliasetilen için I-V eğrisi. n-tipi, Na katkılı; p-tipi AsF ₅ katkılı	36
Şekil 4. 4 . Kristalin ve amorf bölgelere sahip bir polimerin enerji diyagramı .	39
Şekil 4.5 Yaygın olarak kullanılan iletken polimerlere ait monomerler	42
Şekil 5. 1 . (a) PVDF-HFP kopolimerinin ve (b) PVDF homopolimerinin kimyasal yapıları	48
Şekil 5. 2 (a) PVDF ve (b) PVDF-HFP'ye ait x-ışını spektrumu.....	49
Şekil 5. 3.a . (a) PVDF' in DSC eğrisi.....	50
Şekil 5.3.b. (b) PVDF-HFP'nin DSC eğrisi.....	50

Şekil 5. 4 Wessling'in varsayımlarına göre polimer/karbon siyahı karışımının iletim gösterimi	55
Şekil 6. 1 (a) PVDF/F-0 ve (b) PVDF/F-0.25 için farklı katkı yoğunluklu özdirencin sıcaklığa bağlılığı	59
Şekil 6. 2 (a) PVDF-HFP ve (b) PZT/PVDF-HFP kopolimerlerine ait akım-sıcaklık grafikleri	61
Şekil 6. 3 (a) PVDF-HFP kopolimerinin ve (b) PZT/PVDF-HFP kompozitinin SEM görüntüsü	62
Şekil 6. 4 PVDF-HFP kopolimer filmin DSC termogramı	63
Şekil 6.5 (a)(PVDF-HFP)-(PC+DEC)-LiClO ₄ ve (b) PVDF-(PC+DEC)-LiClO ₄ polimerlerine ait iyonik iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı	65
Şekil 6. 6 . Örnek tutucu.	67
Şekil 6. 7. Ölçüm hücresi.....	71
Şekil 6. 8. (a) Saf PVDF , (b) Saf PVDF-HFP ve (c) Karbon katkılı PVDF-HFP örneklerine ait X-ışını kırınım desenleri.	73
Şekil 6. 9 PVDF-HFP'ye ait (a) (Chen, 2002) ve (b) (Saikia ve Kumar, 2004) x-ışını spektrumu.....	74
Şekil 6. 10. Karbon katkılı PVDF-HFP' ye ait x-ışını spektrumu. (GYTE,2005)... 75	
Şekil 6. 11. Hewlett-Packard HP 4284 A LCR metre.	76
Şekil 6. 12 (a) ITC 502 Sıcaklık Kontrolü (b) Kreostat ve Vakum Pompası.	77
Şekil 6. 13. Saf PVDF örneğinin kayıp faktörünün belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri	78
Şekil 6. 14. Saf PVDF-HFP örneğinin kayıp faktörünün belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.....	79
Şekil 6.15. Karbon katkılı PVDF-HFP örneğinin kayıp faktörünün belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.....	79
Şekil 6. 16 . Keithley 6487 Pikoampermetre voltaj kaynağı.	81
Şekil 6. 17. Sıcaklık Kontrolü.....	81
Şekil 6. 18. Tüm ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü.	82
Şekil 6. 19. Devre Şeması.....	83
Şekil 6. 20. A Örneğinin belirli sıcaklıklarda akım yoğunluğunun gerilime göre değişimleri.....	86

Şekil 6. 21. H örneğinin (a) 30, (b) 50 ve (c) 100 °C de tekrarlamalarına ait değişimleri.....	88
Şekil 6. 22. Sabit 30 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	89
Şekil 6. 23. Sabit 40 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	90
Şekil 6. 24. Sabit 50 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	90
Şekil 6. 25. Sabit 60 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	91
Şekil 6. 26. Sabit 70 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	91
Şekil 6. 27 Sabit 80 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi	92
Şekil 6. 28. Sabit 90 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	92
Şekil 6. 29. Sabit 100 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	93
Şekil 6. 30. Sabit sıcaklıklar için ölçülen akım yoğunluğunun elektrik alana bağlı değişimleri.....	93
Şekil 6. 31. B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6, B-7 ve B-8 Örneklerinin iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.....	94
Şekil 6. 32. B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6, B-7 ve B-8 Örneklerinin iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi.....	95
Şekil 6. 33. Sabit 100V gerilim altında karbon katkılı PVDF-HFP için akımın zamana göre değişimi.....	97
Şekil 6. 34. Sabit 100V gerilim altında karbon katkılı PVDF-HFP için iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi.....	97
Şekil 6. 35. Saf PVDF-HFP örneğinin belirli sıcaklıklarda akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	98
Şekil 6. 36. Saf PVDF Örneğinin belirli sıcaklıklarda akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	99
Şekil 6. 37. Sabit 100V gerilim altındaki saf PVDF-HFP' nin belirli sıcaklıklarda akım yoğunluğunun zaman göre değişimi.	100
Şekil 6. 38. Sabit 100V gerilim altındaki saf PVDF-HFP' nin belirli zamanlarda iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi.	101
Şekil 6.39 Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 23 °C' de akımın gerilime göre değişimi.....	102
Şekil 6. 40. Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 60 °C' de akımın gerilime göre değişimi.....	102

Şekil 6. 41. Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 26°C' de akımın gerilime göre değişimi(manuel).....	103
Şekil 6. 42. Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 50°C' de akımın gerilime göre değişimi (manuel).....	104
Şekil 6. 43. Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 26°C'de akımın gerilime göre değişimi (manuel).....	105
Şekil 6. 44. Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 50°C'de akımın gerilime göre değişimi (manuel).....	105
Şekil 7. 1. Bütün sıcaklık ölçümlerinin tek örnekte yapıldığı deneyden 50 °C' de olan ölçümün akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	108
Şekil 7.2. Doğrudan sabit 50 °C sıcaklıkta ölçümü alınan örneğin akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.	108
Şekil 7. 3 Bütün sıcaklık ölçümlerinin tek örnekte yapıldığı deneyden 80 °C' de olan ölçümün akım yoğunluğu-elektrik alan grafiği.....	109
Şekil 7. 4 Doğrudan sabit 80 °C sıcaklıkta ölçümü alınan örneğin akım yoğunluğu-elektrik alan grafiği.	109
Şekil 7. 5. 30 °C' de üç farklı örneğe ait I-V grafikleri.	111
Şekil 7. 6 60 °C' de ik farklı örneğe ait I-V grafikleri.	112
Şekil 7. 7 Karbonun polimer malzeme içinde dağılım şekilleri, (a) gelişigüzel, (b) düzenli ve (c) toplanmış dağılım.....	113
Şekil 7. 8. 30 °C'de iki farklı örneğe ait I-V grafikleri.	113
Şekil 7. 9. Sabit 30 °C' de ölçümü alınan örneğin belirli gerilimlerde akımın zamana göre değişimi.....	114
Şekil 7. 10 . Sabit 100V gerilim altında karbon katkılı PVDF-HFP örneğinin akım yoğunluğunun zamana göre değişimi.....	115
Şekil 7.11 Sabit 100V' ta karbon katkılı PVDF-HFP'nin belirli zamanlarda iletkenlik-sıcaklık fonksiyonuna uyan Gauss fit eğrileri.	116
Şekil 7. 12 Sabit 100V'ta 10 ile 50. saniyeler arasında karbon katkılı PVDF-HFP' in iletkenliği için deneysel ve kuramsal değişimler.	118
Şekil 7. 13. Sabit 100V'ta 60 ile 90. saniyeler arasında karbon katkılı PVDF-HFP' in iletkenliği için deneysel ve kuramsal değişimler.	118

Şekil 7. 14 Sabit 100V gerilim altında saf PVDF-HFP örneğinin belirli zamanlarda iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.	119
Şekil 7. 15 Karbon katkılı PVDF-HFP' nin belirli gerilimlerde iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.....	120
Şekil 7. 16. Saf PVDF-HFP' nin belirli gerilimlerde iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.....	120
Şekil 7. 17 B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6, B-7 ve B-8 örnekleri için belirli sıcaklıklarda iletkenliğin elektrik alan değişimi.	123



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 5. 1 PVDF-HFP'nin Katalog Özellikleri (Goodfellow Cambridge Limited.)	47
Tablo 6. 1. Örneklerin isimleri ve hazırlanma koşulları.....	68
Tablo 6. 2. Hewlett-Packard HP 4284 A LCR metrenin ölçebileceği fiziksel büyüklükler.	76
Tablo 6. 3. Örnekler üzerinde yapılan ölçümler ve değişkenler.....	85



BÖLÜM 1. POLİMERLER

1.1 Giriş

Polimerler (poly=çok, meros=parça), birbirine benzer küçük molekül birimlerinin zincir şeklinde birbirine eklenerek meydana getirdiği dev moleküllerdir.

Pierre-Gilles de GENNES, uzun zincirli moleküllerden, yani polimerlerden söz edebilmek için bir Amazon deneyini aktararak şunları söyler:

“Amazon Kızılderilileri kauçuk ağacının özsuğunu – karahindibanınki gibi beyaza çalan bir tür su - çıkararak ayaklarına sıvarlar. Başlangıçta, sıradan bir sıvı olan kauçuk ağacının özsuğu akışkandır; ancak yirmi dakikalık bir süre sonunda donar ve Kızılderili, böylece bir çizmeye kavuşur. Bu dönüşüm ilginçtir. Sıvı olan kauçuk ağacının özsuğu ya da lateks uzun zincirli moleküller içerir; bunlar az çok şehriye çorbasının içindeki çok esnek, çok yumuşak şehriyeleri andırırlar. Yediğimiz şehriyelerin boyu 100.000 kez küçültüldüğünde lateksin yapısıyla ilgili bir fikir edinilebilir. Kızılderili ayağını bir sıvı ile kapladıktan sonra yeni bir etmen devreye girer. Bu, havadaki oksijendir. Oksijen oldukça önemli bir tepkimeye yol açarak bazı noktalarda zincirleri birbirine bağlar. Bir tabak şehriyenin içinden bir tanesi kolaylıkla çekilip yutulabilir. Ancak bunları birkaç noktadan birbirine bağlayınca böyle bir şey artık olanaklı değildir; aralarından biri çekildiğinde tümü hep birlikte karşı koyar, artık sıvıdan katı duruma geçilmiştir.”

Daha sonra Charles Goodyear, kauçuk ağacının lateksini alıp kükürtle kaynatarak hem esnek hem sağlam siyaha çalan bir madde elde eder. Bu doğal kauçuktur. Goodyear'den bir buçuk yüzyıl sonra bu kauçuk, endüstriyel üretimin temel direği olma niteliğini korumaktadır.

Uzun zincirli moleküller – makromoleküller – kavramı, kimya ve fizik çevrelerince kimyacı bilim adamı Staudinger' in 1920 yılında yaptığı deneyle benimsendi. Polimerik malzemelerin hafif ve ucuz olmaları, esneklikleri, estetik görüntüleri, kolay şekillendirilebilmeleri, kimyasallardan çok fazla etkilenmemeleri ve bu malzemelerin cam, grafit ve karbon elyafları ile karıştırılarak dayanıklı olmaları bu malzemelere üstün özellikler kazandırır.

Doğada yaygın olarak bulunan ve çok uzun yıllar polimerik özellikleri fark edilmeden kullanılan yün, selüloz, pamuk gibi maddeler doğal polimerlere iyi birer örnektir. 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.

Bu yeni bilim dalındaki çalışmalar, özellikle son zamanlarda, ağırlıklı olarak bir metal kadar iletken hale getirilebilen polimerik malzemeler üzerine olmuştur. Polimerler elektriksel yalıtkanlığı iyi bilinen malzemelerdir ve bu özelliklerinden dolayı yalıtkanlığı istenen kullanım alanlarında önemli bir yer tutmuşlardır. Yakın bir zamanda poliasetilen filminin bir metal kadar iletken olabildiği keşfedildikten sonra, iletken malzeme olarak da kullanılabilceği düşünülmüştür.

Bu amaçla yapılan ilk çalışmalar, polimerlerin farklı iletken katkılarla karışımlarının hazırlanmasına yönelik olmuştur. Diğer bir yöntem, polimerlere tuz katılarak iyonik iletkenliğin araştırılmasıdır. Bu iki yöntem polimerlere önemli bir düzeyde iletkenlik kazandırır.

Çalışmada kullanılan karbon katkılı PVDF-HFP (hegzaflopropilen vinilidin florid) kopolimeri PVDF ve HFP monomerlerinden oluşan yarı iletken bir malzemedir. PVDF, piezoelektrik özelliğinden dolayı ilgi çeken bir polimerdir. Yüksek derecede amorf olan HFP ise kristalin olan PVDF' ye katılarak kopolimerin amorf oranını artırmaktadır. Bu nedenle, PVDF-HFP' nin doğası gereği amorf olmasından dolayı yüksek iletkenlik gösterir (SINGH ve diğ., 2002). Bu özelliğinden dolayı, lityum ve lityum-iyon bataryaların temel kaynağı olarak kullanılmaktadır.

PVDF-HFP kopolimeri, yarıiletken özelliği gösterdiğinden, bilinen inorganik yarıiletkenler ile benzerliklerinin ve farklılıklarının araştırılmasının bilimsel öneme sahip olacağını düşündük. Özellikle polimerlerin özelliklerinin, sıcaklığa aşırı bağıllık göstermesi nedeniyle, PVDF-HFP' nin yarıiletken davranışı gösteren sıcaklık aralığının çok sınırlı olacağını düşündük. Diğer taraftan, PVDF'in relaksasyon geçişlerinin olduğu sıcaklıklarda, iletkenliğin beklenmedik

değişimlerinin olacağını tahmin ettik. Olası değişimler PVDF-HFP' nin yarıiletken malzeme olarak kullanım şartlarını sınırlandıracaktı.

Karbon katkılı PVDF-HFP kopolimeri Goodfellow şirketinden 200 mm x 200mm boyutlarında tabakalar halinde hazır olarak alındı. Bu tabakalardan, elektriksel ölçümler için 10 mm ve LCR metre ölçümleri için 6 mm çaplarında örnekler kesildi. Elektrot yapmak için örneklerin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Malzemenin ilk önce elektriksel özelliklerine bakıldı. Daha sonra yapı tayini yapılması için X-ışını kırınım ölçümleri, dielektrik özellikleri için LCR metre ölçümleri yapıldı. Elektriksel ölçümler gerilimin, sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak incelendi.

Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler incelendiğinde, malzemenin gerilime ve sıcaklığa önemli derecede bağlı olduğu görüldü.

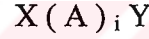
Bölüm 2'de polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapısı verildi. Bölüm 3'te polimerlerin termal davranışları anlatıldı. Bölüm 4'te polimerlerin genel elektriksel iletkenlik özellikleri, bu iletkenliği hangi yapıların nasıl katkıda bulunduğu verildi. Bölüm 5'te PVDF ve PVDF-HFP' nin yapısı ve özellikleri verildi. Bölüm 6'da deneysel çalışma ayrıntıları ile verildi. Bölüm 7'de ise ölçüm sonuçları değerlendirildi.

BÖLÜM 2. POLİMERLERİN YAPISI VE SINIFLANDIRILMASI

2.1 Kimyasal Yapısı

Polimerlerin temelini monomer adı verilen küçük moleküller oluşturur. Bu küçük moleküller kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak büyük molekülleri yani polimerleri meydana getirirler. Polimer kelimesi çok anlamına gelen poly- ve parça anlamına gelen meros kelimelerinden oluşmuştur.

En basit polimer türü, bir çeşit monomerdan oluşan homopolimerlerdir:



formülü ile verilen bu polimerlerde A yinelenen birimi, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, i birim sayısını gösterir. Bir homopolimer, doğrusal (lineer) olabileceği gibi dallanabilir ya da üç boyutlu bir ağ (şebeke) yapısı gösterebilir. Bazı polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş, dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır (Baysal,1994). Dallanmış polimerlerin zincirleri, polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabilir veya bu yan dalların üzerlerinde ayrıca başka dallar da bulunabilir (Şekil 2.1).

Dallanmış polimerlerin özellikleri, genelde, doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin, dallanmış polimerler, doğrusal polimerleri çözen çözücülerde çözünebilirler. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerden farklıdır. Yan dalların engellenmesi nedeniyle kristallenme eğilimlerinin zayıflığı açısından da doğrusal polimerlerden ayrılırlar.



doğrusal



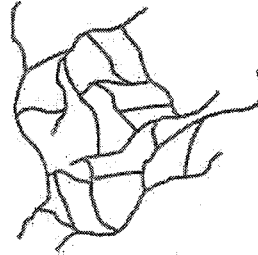
çapraz bağlı
(az oranda)



çapraz bağ
(üç boyutlu gösterim)



dallanmış



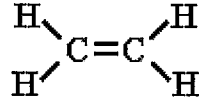
çapraz bağlı
(ağ-yapı)

Şekil 2.1 Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri (Saçak, 2002).

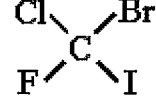
Doğrusal ve dallanmış polimerlerin zincirleri arasında kovalent bağ düzeyinde bir etkileşim bulunmaz. Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağlı polimer denilen bu polimerlerde çapraz bağın yoğun olması ağ-yapılı polimer yapısına yol açar (Şekil 2.1). Ağ-yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ-yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi, tüm polimer örneğinin harekete zorlanması anlamına gelir.

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Düşük oranda çapraz bağ, ileride değinileceği gibi, kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir (Saçak 2002).

Moleküller, yapısal diyagram ile iki boyutta aşağıdaki gibi gösterilebilirler:



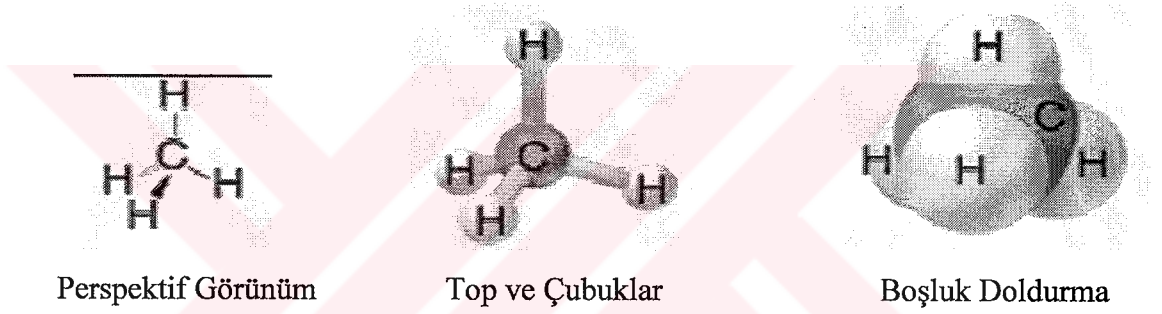
Etilen



Brom Klor Flor Iyot Metan

Bu gösterim, etilen molekülünün üç boyutta gösterilebilmesi için uygundur; fakat sağdaki molekülün üç boyutta gösterilmesi için daha fazla tanımlama gerekir.

Moleküller aşağıdaki konfigürasyonlarla üç boyutta gösterilebilirler:



Perspektif Görünüm

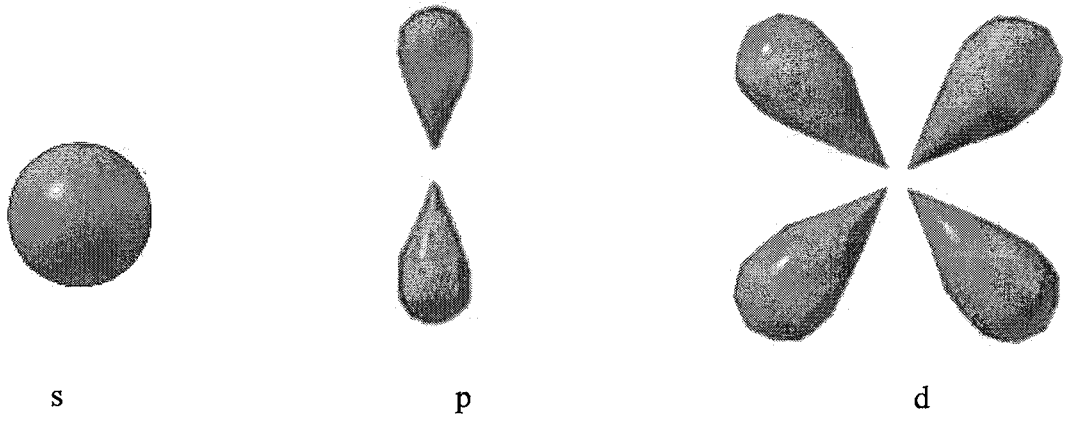
Top ve Çubuklar

Boşluk Doldurma

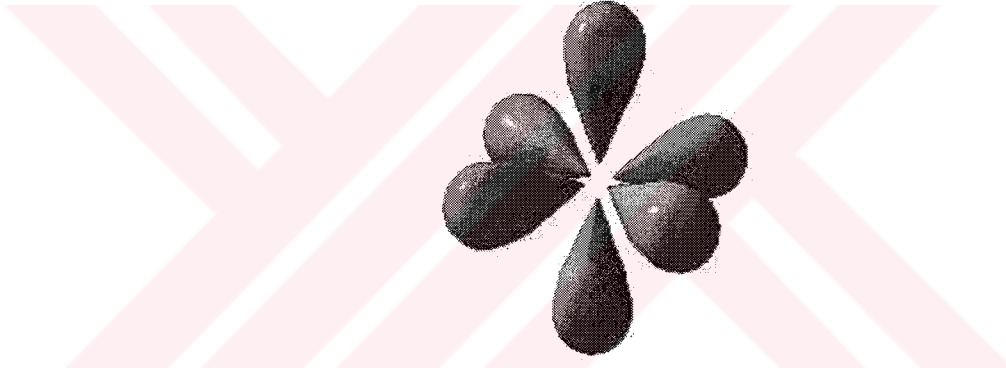
Şekil 2.2. Metan molekülünün üç farklı moleküler geometri yoluyla gösterimi

Bu şekilde moleküllerin konfigürasyonları tanımlanmış olur, bu durumda sp^3 hibritleşmesi merkez karbon ve etrafındaki dört farklı atomla gerçekleşir.

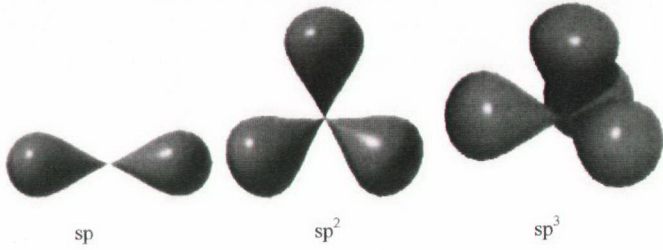
Başka bir yöntem, atomları ve en dış kabuklarındaki elektronların bağlanmalarını anlatmak için kullanılır. Çünkü elektronun tam olarak nerede bulunacağı belli değildir, kuantum mekaniksel hesaplamalara dayanan olasılık dağılımları (genelde orbitaller olarak adlandırılır) elektronların en iyi nerede bulunacağını gösteren ifadelerdir. Bu gösterimlerden bir kaçını bu yaklaşımı göstermek için çizilmiştir. Tek atom için orbitallerin ilk üç tipi :



p ve d orbitalleri, dış kabuktaki elektron sayısına göre değişir. Dolu p orbitali, aşağıda gösterildiği gibi tanımlanır:

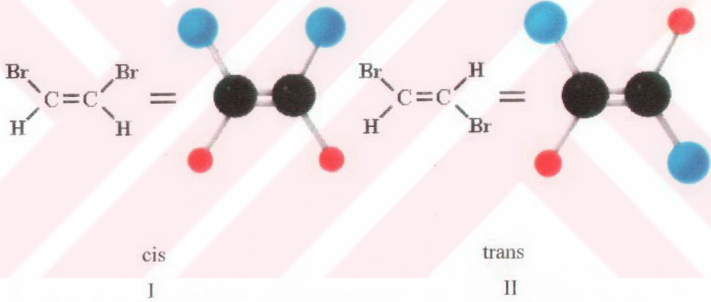


İki veya daha fazla atom molekül şeklinde bağlandıklarında, her bir atomdaki orbitaller hibrit atomik orbitallere birleştirilebilir. Bu durum, geometri gibi moleküler yapısal özelliklerin tanımlanması için yararlıdır. Birkaç örnek aşağıda gösterilmiştir. sp hibrit oluşumu CO_2 in lineer geometrisini verir; sp^2 BF_3 ün düzleme ait trigonal geometrisini tanımlar; ve sp^3 oluşumu CH_4 ün bilinen tetrahedral geometrisine uyar.



Hibrit atomik orbitaller çift bağ oluşumunu tanımlamakta yararlıdır.

2.1.1. Geometrik izomerler



Çift bağ durumu ile birlikte iki molekül aynı moleküler formülü paylaşıyorsa bu moleküllere izomer denir ($BrCHCHBr$). İkisi 2-etilen ile gösterilir fakat farklı fiziksel özelliklere sahiptir. İki izomer arasındaki fark, iki boyutlu gösterimleriyle açığa çıkar fakat üç boyutlu olarak tanımlandıklarında daha da belirgin hale gelir.

Aralarındaki fark, uzayda yönelmiş atomların biçimlenmesinden kaynaklanmaktadır. Birbirlerinin ayna görüntüsü değıldirler ve böylece diastomerler olarak adlandırılırlar. Bununla birlikte, karbon karbon çift bağ civarındaki rotasyon engellendiğinden dolayı (çünkü bu pi bağımlıdır), geometrik izomerler olarak sınıflandırılırlar. İki konfigürasyon, molekülün karşı tarafı veya yan tarafına gelen her bir brom gruplarının yerini gösteren I için cis , II için trans ön ekleriyle adlandırılırlar.

Böylece, I için uygun isim cis-1,2-dibromo-ethene ve II için trans-1,2-dibromo-ethene' dir.

2.1.2. Polimerlerin adlandırılması

Büyük molekülleri adlandırmak kompleks bir durumdur. IUPAC Adlandırma Komitesi bu karışıklığı ortadan kaldırmak için bir sözleşme belirlemiştir. Genelde, monomerinin sayıları ayrı ayrı belirtilmemiş polimer , temel tekrarlanan birime (CRU = constitutional repeating unit) poli öneki eklenerek adlandırılır. Diğer taraftan, monomer sayılarına karşılık gelen yunan önekleri CRU' nun adlarına eklenir.

<u>#</u>	<u>Önek</u>
1	Meth
2	Eth
3	Prop
4	But
5	Pent
6	Hex
7	Hept
8	Oct
9	Non
10	Dec
11	Undec

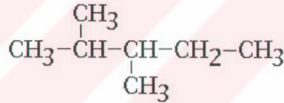
CRU' nun adı her bir birimin isimlendirilmesiyle şekillenir. Eğer bir polimer sadece tek bir birim içeriyorsa önek "poli" birimin adına eklenir. Örneğin, eğer polimer etilen monomerleriyle oluşmuşsa, onun adı polietilen olacaktır. Bir birimden daha fazla içeren polimerler, daha büyük birimler cinsinden adlandırılır ve poli paranteze alınarak ayrı yazılır.

Birimlerin adlandırılması en zor bölümdür. Birimler, en küçük molekülü birimlerin ana bileşenleriyle adlandırılır. Bu adlandırmayı oluşturmanın en iyi yolu örneklerdir. Örneğin monomer :



Oxy(1-fluoroethylene) olarak adlandırılır. Başlamak için, büyük birime eklenmiş bir oksijen atomu olduğunu görüyoruz. Böylece, isim oxy öneğine sahip olacaktır. Monomerden kalanın flor atomu eklenmiş etilen molekülü olduğu görülür. Flor atomu ilk karbon atomuna eklendiğinden monomerin bu parçasının adı 1-fluoroethylene olur. Böylece tam monomerin adı oxy(1-fluoroethylene)' dir, ve bu monomerden oluşan polimerin adı poly[oxy (1-fluoroethylene)] olacaktır.

Dallanmış zincirli monomerler için, monomer en uzun zincire göre adlandırılır. Örneğin;



Molekülün üstü pentandır, en uzun zincir 5 karbonun olduğu zincirdir. Bununla birlikte, zincirde ikinci ve üçüncü karbon atomlarına takılı iki tane methyl grubu vardır. Böylece, bu monomer 2,3 dimethylpentene olarak adlandırılır ve bu monomerlerden oluşan polimerin adı poly(2,3 dimethylpentane)' dir. Bunu 3,4 dimethylpentane olarak yazmak daha ilgi çekici olabilir, fakat sözleşme mümkün olan en küçük sayıların kullanılmasını söyler.

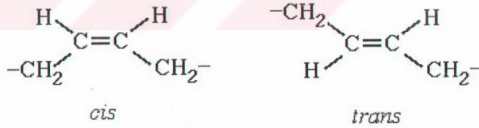
2.2. Fiziksel Yapısı

Katı polimerin temel özelliklerinin polimerizasyon derecesine bağlı olmasına rağmen, zincirin fiziksel yapısı makroskopik özelliklerin tanımlanmasında önemli faktördür.

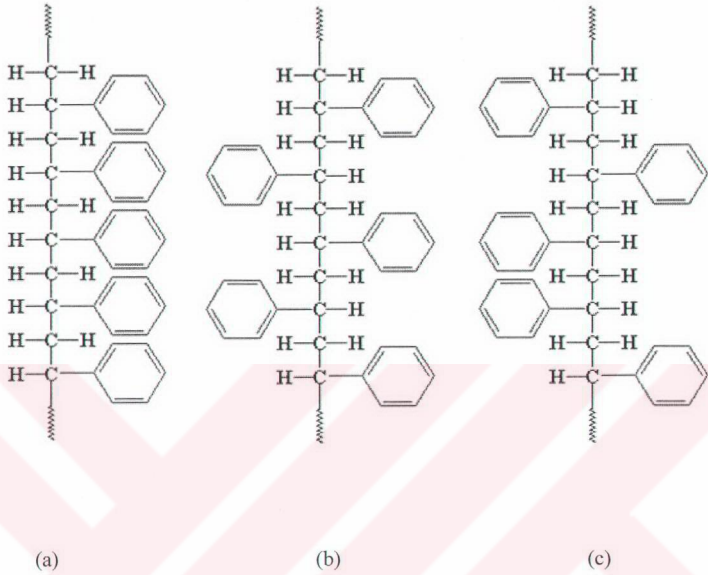
Konfigürasyon ve konformasyon terimleri polimerin geometrik yapısını tanımlamakta kullanılır ve genellikle karıştırılır. Konfigürasyon, kimyasal bağlarla tanımlanan düzendir. Polimerlerin konfigürasyonu, kimyasal bağlar bozulup yeniden şekillenmedikçe değişmez. Konformasyon, tek bağ etrafındaki moleküllerin rotasyonundan ortaya çıkan düzendir. Bu iki yapı aşağıda açıklanmıştır.

2.2.1. Konfigürasyon

Polimer konfigürasyonlarının iki tipi cis ve trans'tır. Bu yapılar, fiziksel olanaklarla değiştirilemezler (örneğin dönmeyle). Cis konfigürasyonu, atomların karbon-karbon çift bağının aynı tarafında olmasıyla oluşur. Trans, atomlar çift bağda çapraz bulduklarında meydana gelir.



Stereoregularity polimer zincirlerinin konfigürasyonunu tanımlamada kullanılan terimdir. Üç açık yapı gözlenilebilir. İzotaktik, bütün atomların polimer zincirinin aynı tarafında düzenlenmesidir. Sindiyotaktik, polimer zincirine bağlı grupların, zincirin her iki tarafına düzenli bir şekilde bağlanmasıyla oluşur ve ataktik ise bu grupların gelişigüzel kombinasyonudur. Aşağıdaki şekil polimer zincirinin üç stereoizomerini gösterir.



Şekil 2. 3.Polimer zincirine ait stereizomerler (a) izotaktik, (b) sindiyotaktik, (c) ataktik

2.2.2. Konformasyon

Eğer iki atom tek bağla birleşmişse, çift bağdan farklı olarak bu bağ etrafında dönme mümkün olur, çift bağdan farklı olarak, böylece bağ bozunumunu gerektirmez.

Atomun diğer atomlarla birlikte katıldığı dönme yeteneği, burulma açısının düzeni olarak bilinir.Eğer iki atoma başka atom veya gruplar eklenmişse, o zaman burulma açısıyla değişen konfigürasyon konformasyon olarak adlandırılır. Farklı konformasyonlar bağ etrafında dönen atom veya gruplar arasında değişen mesafeleri gösterir ve bu mesafeler komşu atom veya gruplar arasındaki etkileşiminin tipini ve değerini tanımlar, farklı konformasyonlar molekülün farklı potansiyel enerjilerini de

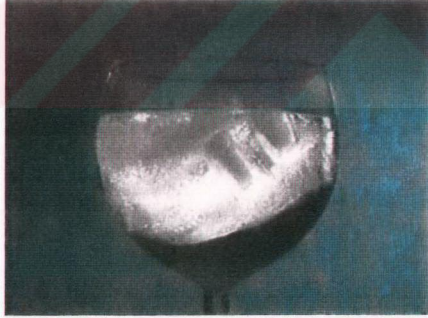
gösterebilirler. Birkaç olası genelleştirilmiş konformasyon: Anti(Trans), Örtülmüş (Cis) ve Gauche (+ veya -).

2.2.3. Polimer morfolojisi

Moleküler şekil ve katıyı düzenleyen moleküllerin özelliği polimerlerin özelliklerini tanımlamakta kullanılan önemli faktörlerdir. Moleküler yapı, biçim ve polimerlerin yönelmesi materyalin makroskobik özelliklerini temelden etkiler.

2.2.3.1. Kristallinite

Burada amorf ve kristal materyal kavramları ayrılmalıdır ve böylece polimerlerin bir arada bulunma şekli gösterilebilir. Amorf materyal olan cam ve kristalin olan buz arasındaki karşılaştırmayı düşünün. Genelde sert ve temiz materyaller olarak görünmelerine rağmen, erime başladığında fark ortaya çıkar.



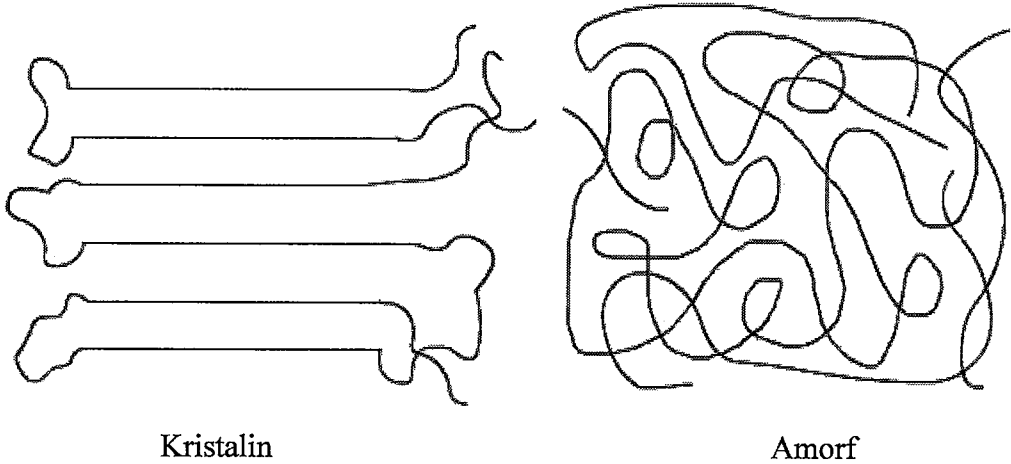
Şekil 2. 4. Kristalin ve amorf yapı gösterimi.

Yüksek derecede düzenli kristal yapıya sahip olan buz, ışığın kendi üzerinden yansımalarıyla parlak görünür. Cam ve su, yüksek oranda amorf (düzenli yapıdan eksik) yapıya sahip olduklarından, her ikisi de karanlık görünür.

Camın amorf morfolojisi, kristalin katılardan çok farklı özellikler gösterir. Bu durum oda sıcaklığında kırılğan, katı bir materyal olan camın viskoz sıvıya dönüştürüldüğü ısıtma işleminde gösterilmiştir ve Polimerlerin Termal Özellikleri adı altında detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Tersine, ısıtma uygulaması buz katıdan sıvıya dönüştürür. Kristal erimesi, erime işlemi esnasında optiksel özelliklerde dikkat çekici sonuçlar gösterir. Bütün işlem çok dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşir.

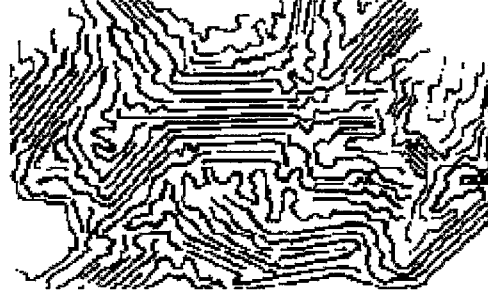
Farklı hareketlerin nedenleri temelde katıların yapısında yatar. Kristalin materyaller, tekrarlanan yollarda bir molekül düzenlemesine sahiptir. Sofra tuzu, bileşenleri Na^+ ve Cl^- atomlu en basit atomik yapıya sahiptir, değişen sırada düzenlemeye ve küçük küp yapılarına sahiptir. Tuz, şeker, buz ve bir çok materyal kristalin materyallerdir. Bunların hepsi son derece düzenlidir fakat düzensiz yapıya sahip olma eğilimindedir. Tersine, amorf materyallerin molekülleri gelişigüzel düzenlenmiştir ve başka bir zincirin etrafını saran zincirleri vardır.

Bir çok polimerin morfolojisi yarı kristalindir. Yani, küçük kristal ve amorf bölgelerin karışımından oluşur ve tek erime noktası yerine belli bir sıcaklık aralığının üzerinde erir. Kristalin materyaller, polimer zincirlerinin kırılma ve yığılmasıyla yüksek derece düzenli oluşum gösterirler. Amorf veya camsı gibi yapılar uzun aralıkta bir düzen göstermezler ve zincirler aşağıda gösterildiği gibi karışıktır.



Şekil 2. 5. Polimerlerin kristalin ve amorf yapı gösterimi .

Tamamen amorf olan birkaç polimer vardır; fakat bir çoğu kristalin bölgelerin etrafındaki karışık ve düzensiz bölgelerde bir araya gelmişlerdir. Böyle bir yapı aşağıdaki diyagramda gösterilmiştir.



Şekil 2. 6. Yarı kristalin polimer yapısının gösterimi .

Bir amorf polimer, yapı boyunca zincirlerin küçük yönlenmesiyle oluşur. Camı geçiş sıcaklığı, amorf katı içinde polimerin sertleştiği noktadır. Bu terim amorf katıların cama benzer özellik göstermelerinden dolayı kullanılır.

Kristalleşme işleminde, kısa zincirlerin uzun zincirlere göre daha kolay bir şekilde kendilerini düzenledikleri gözlenmiştir. Böylece, polimerizasyon derecesi (DP) polimeri tanımlamakta önemli bir parametredir. Yüksek DP' ye sahip polimerlerin biçimli şekilde düzenlenmesi zordur; çünkü uzun zincirler karışık olmaya yatkındır.

Soğutma oranı kristalliğin miktarını etkiler. Yavaş soğuma, kristalliğin en büyük değerinin oluşması için zaman sağlar. Diğer taraftan, hızlı soğutma oranları yüksek amorf materyaller verir. Tav etme işlemi ise (yavaş soğumayı takiben kristalin erime noktasının altındaki yakın sıcaklıklarda ısıtma ve bekletme) azalan stres kadar çoğu polimerde kristalliğin önemli derecede artmasını sağlar.

Düşük molekül ağırlıklı polimerlerin (kısa zincirli) genellikle kuvvetleri zayıftır. Kristalin olmalarına rağmen, sadece zayıf Van der Waals kuvvetleri, örgüleri bir arada tutar. Yüksek DP'li polimerler (amorf) yüksek güce sahiptirler; çünkü moleküller tabakalar arasında karışık şekildedirler. Fiberlerin, yarı kristalin durumda

uzun süre gerilmeye bırakıldıklarında, kristallikleri ve güçleri artar; zincirler belli bir hizaya girer.

Çoğu polimerde, amorf ve kristalin yapıların kombinasyonu dayanıklı ve sertlik avantajına sahip bir materyal oluşturur.

Polimer morfolojisinin etkisi, monomerlerin yerini alan grupların şekli ve büyüklüğüne de bağlıdır. Eğer monomerler büyük ve düzensizse, düzenli bir şekilde polimer zincirlerinin kendilerinin düzeltmeleri zordur, sonuç daha amorf katıdır. Aynı şekilde, daha küçük monomerler, ki çok düzenli yapıya sahiptirler (çubuk gibi), daha kristalin polimerler oluştururlar.

2.3 Polimerlerin Sınıflandırılması

2.3.1. Kimyasal yapılarına göre polimerler

Organik ve inorganik olarak iki kısımda incelenir.

2.3.1.1. Organik polimerler

Organik molekülden oluşmuş polimerlerdir. Sentetik ve doğal polimerlerin hemen hemen hepsi organik polimerdir. Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz v.b. organik polimerlerdir.

2.3.1.2. İnorganik polimerler

Metal ve/veya ametallerden oluşmuş polimerlerdir. Bunlar da kendi aralarında organik kısım içermelerine göre üçe ayrılırlar.

2.3.1.2.1. Organik-inorganik polimerler

Hem organik hem de inorganik kısım içerirler. Borofan, silazan ve silikon polimerleri tipik örnekleridir.

2.3.1.2.2. Metal kompleks polimerleri

Koordinasyon polimerleri de denir. Asetonil asetonat ve fitalosiyenin kompleksleri tipik örnekleridir. Bunların karbonil ve siyanür grupları, metal katyonları ile ardarda kompleksler teşkil ederek polimer oluşumuna yol açarlar.

2.3.1.2.3. Tamamen inorganik polimerler

Silisyum-azot, bor-azot ve fosfor-azot bağlarına dayalı polimerlerdir. Elmas, grafit, borazon, polidiklorofosfonitril tipik örnekleridir.

2.3.2. Bileşiklerin kaynağına göre polimerler

Sentetik ve doğal polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.3.2.1. Sentetik polimerler

Bunlar monomerlerinden başlayarak endüstride sentez edilen polietilen, polipropilen, poliester, poliamid gibi organik polimerlerdir.

2.3.2.2. Doğal polimerler

Tabiattaki canlı varlıkların bünyelerinde oluşturulmuş ürünlerdir. En çok bilinen selüloz, nişasta, protein, doğal kauçuk birer doğal polimerdir.

2.3.3. Polimer zincirinin şekline göre polimerler

Düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı olabilirler. Düz zincirli polimerlerde polimer zinciri üzerinde dallanma ve çapraz bağlanma yoktur. Polimer zinciri doğrusaldır. Dallanmış polimerlerde ana zincir boyunca dallanmalar vardır. Çapraz bağlı polimerlerde ana zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan ağ yapıda özellik gösterirler.

2.3.4. Isısal davranışlarına göre polimerler

Termoplastikler ve termosetler olarak ikiye ayrılırlar. Termoplastikler düz zincirli polimerlerdir. Isıtıldıklarında önce yumuşarlar ve sonra erirler. Termosetler çapraz bağlı polimerler olup ısıtmakla şekil değiştirmezler, yumuşamazlar.

2.3.5. Polimer zincirinin düzenlenişine göre polimerler

Amorf ve kristalin olmak üzere iki şekilde olabilirler. Aslında her polimerde bu iki düzenleniş bir arada değişik oranlarda mevcuttur. Amorf polimerlerde polimer zincirindeki istiflenme yumak halinde sarıllı bir haldedir. Kristalin polimerde ise polimer zincirleri birbirine paralel biçimde istiflenmiştir.

2.3.6. Tekrarlayan birimin bileşimine göre polimerler

Poliesterler, poliamidler, poliüretanlar, poliakrilatlar şeklinde sınıflandırılırlar.

2.3.6.1. Poliesterler

Alkollerle karboksilli asit grupları arasındaki esterleşme reaksiyonları üzerinden elde edilen polimerlerdir. Polietilen adipat, polietilen tereftalat, poliβhidroksibütirat bu sınıftandır.

2.3.6.2. Poliamidler

Aminlerle karboksilli asitlerin reaksiyonuna dayalı amidleşme reaksiyonları üzerinden oluşan polimerlerdir.

2.3.6.3. Poliakrilatlar

Akrilik asit ve türevlerinden elde edilen polimerlere verilen genel bir isimdir.

2.3.7. Monomer çeşitlerine göre polimerler

Homopolimerler ve kopolimerler olarak iki sınıfta incelenir. Homopolimerler, tek bir cins monomerin polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerlerdir. Kopolimerler, iki veya daha fazla cinsten monomerlerin beraberce polimerleştirilmesinden oluşan polimerlerdir. Bunlar üçe ayrılırlar.

2.3.7.1. Gelişigüzel kopolimerler

İki ayrı cins monomerin polimer zinciri boyunca gelişigüzel sıralanmasıyla oluşmuş polimerlerdir.

A-B-A-A-B-A-B-B-B-A-B-A-B-A

2.3.7.2. Ardarda kopolimerler

A ve B monomerinin polimer zinciri boyunca ardarda düzenlenerek oluşturduğu polimerlerdir.

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

2.3.7.3. Blok kopolimerler

A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlı olarak meydana gelen polimerlerdir.

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B

Blok kopolimerler de A ve B blokları değişik şekilde düzenlenebilir.

(A)_n tipi blok kopolimerler: A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B

ABA tipi blok kopolimerler: A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A



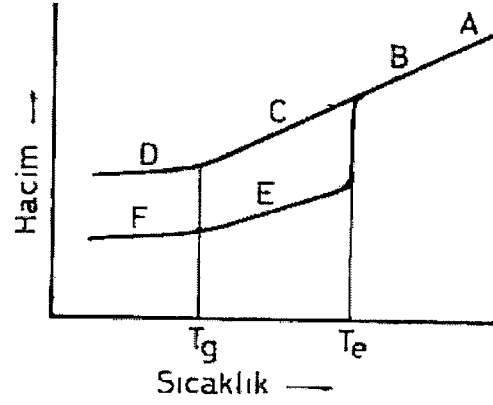
BÖLÜM 3 POLİMERLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİ

3.1. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Polimerler, yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında kauçuksu bir hal alırken düşük sıcaklıklarda aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme diğeri ise camsılaşmadır. Bazı polimerlerde kristallenme önemli bir olay olduğu halde, bazılarında camsılaşma öne geçer. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca, T_e (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir (Baysal, 1994).

Polimerlerde ve uygulamalarındaki çalışmalarda, camsı geçiş sıcaklığını, T_g ' yi, bilmek önemlidir. Eğer polimer camsı geçiş sıcaklığının altındaysa , giderek daha kırılgan hale gelir. T_g ' nin üstünde bir sıcaklığa maruz kalırsa, polimer kauçuk gibi (plastik) davranır. Böylece T_g 'nin bilinmesi, çeşitli uygulamalar için materyallerin seçiminde önemlidir. Genelde, oda sıcaklığının altındaki T_g değerleri elastomer bölgeyi ve oda sıcaklığının üstündeki değerler ise rijid olan bölgeyi tanımlar.

Düzgün bir molekül yapısı gösteren bir organik polimerin hacim-sıcaklık davranışları Şekil 3.1'de verilmiştir. Erimiş halde bulunan sıcak bir polimer soğutulursa, T_e , sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar ve genellikle bir miktar amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Organik polimer hızla soğutulursa, polimerin çoğu kristallenmeksizin T_e sıcaklığının altına düşebilir. Bu durumda, termodinamik bakımından yarı kararlı, aşırı-soğumuş, amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin dönüp bükülme hareketleri sürdürüldüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha düşürülürse, moleküllerin hareketleri gitgide yavaşlar ve camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında durur. Polimer, sert, kırılgan, camsı bir katı durumunu alır.



Şekil 3. 1. Kristallenebilen polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri. (a) sıvı bölgesi, (b) bir miktar esneklik gösteren sıvı, (c) kauçuksu bölge, (d) camsı bölge, (e) kauçuk, (f) camsı bir matris içindeki kristaller.

Öte yandan, T_g sıcaklığının üstünde ve altında, kristallenmiş bir polimerin, fiziksel özellikleri de farklıdır. T_g nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. T_g ve T_e sıcaklıkları arasında ise, kristaller yumuşak amorf bir ortam içinde bulunur. Amorf kütlenin kesri büyükse, bu sistem, yumuşak amorf bir matris içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde, kırılğan olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Polimer zinciri çeşitli yapı birimlerinden oluşursa (yinelenen birimleri farklı bir kopolimerde olduğu gibi), düzgün olmayan zincir parçalarının bir kristal örgüsüne yerleşmeleri olasılığı bulunmayabilir. Bu durumda sürekli amorf bir polimer söz konusudur. Böyle bir polimerin hacim-sıcaklık davranışı Şekil 3.1'deki abcd eğrisini izler. T_g camsı geçiş sıcaklığı gözlenir, ancak kristallenme belirtisi yoktur.

Bir polimer örneğinin her iki termal geçişi (T_e ve T_g) ya da bunlardan sadece birini göstermesi bu polimerin morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümü ile kristal polimerler ise sadece T_e geçişi gösterir. Polimerlerin çoğu T_e sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde T_e değerleri düşük ise,

T_g deęerlerinin de genellikle dūřuk olduęu; T_e yūkseldikęe T_g 'nin de yūkseldięi gōrūlūr.

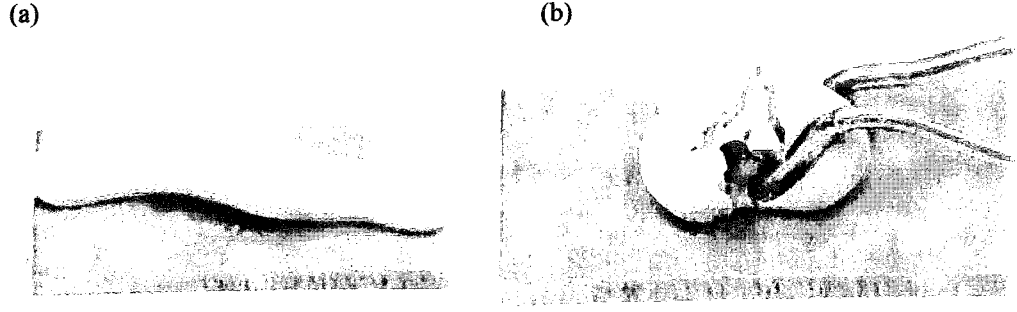
3.2. T_g ve Mekaniksel Özellikler

Polimerin bir bařka önemli özellięi, sıcaklıęa önemli derecede baęlı olmalarıdır. Kuvvet uygulamalarına verdikleri tepkiye gōre iki temel davranıř tipi gōsterilir: elastik ve plastik. Elastik materyaller, űzerlerindeki kuvvet kalkınca orijinal űekillerine geri dōnerler. Plastik materyaller kendi űekillerine geri dōnmezler. Plastik materyallerde, yūksel viskoz sıvılardaki gibi akma oluřur. Őoęu materyal, elastik ve plastik davranıřın bir kombinasyonunu gōsterir, elastik limit sınırı ařıldıktan sonra plastik davranıř gōrūlūr.

Cam, kendi camı geğiş sıcaklığının altındayken tam anlamıyla elastik materyal olan çok az malzemelerden biridir. Kendi kırılma (bozulma) noktasına ulaşana kadar elastik kalır. Camın camı geğiş sıcaklığı 510 ile 560 °C arasında oluşur; bu, camın oda sıcaklığında kolay kırılır bir katı olduğu anlamına gelir. Karşılaştırma yapacak olursak, polivinilklorid(PVC)'nin camı geğiş sıcaklığı 83 °C dir, bu sıcaklık derecesi PVC'ye iyi bir özellik kazandırır; űrneęin soğuk su pipetleri için kullanılabilir, fakat sıcak sular için uygun değildir. PVC oda sıcaklığında kolay kırılır bir katıdır.

PVC'ye az miktarda plastikleştirici eklendiğinde T_g 'si -40 °C ye dūřebilir. Bu ekleme, PVC'ye oda sıcaklığında yumuşak, esneyen bir materyal özelliği kazandırır, bahçe hortumları gibi uygulamalar için idealdir. Plastikleřtirilmiř PVC hortumları soğuk havalarda kırılın ve sert hale gelebilir. Bu durumda evre koşullarıyla T_g 'nin ilişkisi ,özel uygulamalarda verilen materyalin kalitesini tanımlar.

Viskoelastik özelliklerin hıza bağlılığı ile ilgili çarpıcı örnekle Silly Putty tarafından verilmiştir. İlk olarak, Silly Putty malzemeyi iki ucundan yavaşça çekerek, ayrılma noktasına gelene kadar uzatır. Daha sonra aynı malzemen yapılmış farklı bir parçayı masaya yerleştirir ve ona çekiçle vurarak tahrip eder.



Şekil 3. 2. Camsı geçiş sıcaklığının (a) üstünde ve (b) altındaki materyallerin davranışları.

Üstteki şekiller, camsı geçiş sıcaklığının altında ve üstündeki materyallerin davranışlarını gösterir. Soldaki resim Silly Putty'nin malzemeyi yavaşça gerdiği resimdir. Sağdaki resim, Silly Putty'nin malzemeye çekiçle vurmuş olduğu resimdir. Çekicinin hızı, kuvvetin uygulama hızını meydana getirir. Bu sanki T_g 'nin altındaymış gibi etkiye neden olur ve malzeme tahrip olur. Her iki reaksiyonun aynı çevre sıcaklığında olmasına rağmen, bir reaksiyon etkin T_g 'nin üzerinde olacaktır ve diğeri altında görünecektir.

Daha karmaşık bir durum, kristalin ve amorf bölgelerin birbirine karışmış olduğu yarı kristalin morfolojiye sahip genel polimerlerdeki ilişkide ortaya çıkar. Bu, yüzde kristallik ve sıcaklığa bağlı karışık davranışı ortaya çıkarır ve amorf bölgelerin T_g 'si ile ilgilidir. Materyalin homojen olmaması ve karakteristikleri ilginç analitik uğraşlar gerektirir.

BÖLÜM 4 POLİMERLERDE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

4.1 Giriş

Materyallerin elektriksel iletkenlikleri arasında 25 kata kadar varan farklılıklar gözlenebilmektedir. Materyallerin özellikleri içinde en büyük farklılıkların olduğu özellik iletkenliktir. Polimerlerle yalıtkan olarak ilgilenilmişse de, son yıllarda grafit katkılı bileşiklerin yüksek iletkenlik gösterdiği (Vogel 1977), grafitin süperiletken özelliği , polisülfür azotun metalik davranışları (Kronick ve arkadaşları,1962) ve poliasetilen katkılanarak n-tipi veya p-tipi metalik iletkenlik özelliği göstermesinin keşfi (Shirakawa 1978) ile karbon katkılı polimerlerin yarıiletkenlere yakın elektriksel iletkenliğe sahip oldukları anlaşılmıştır.

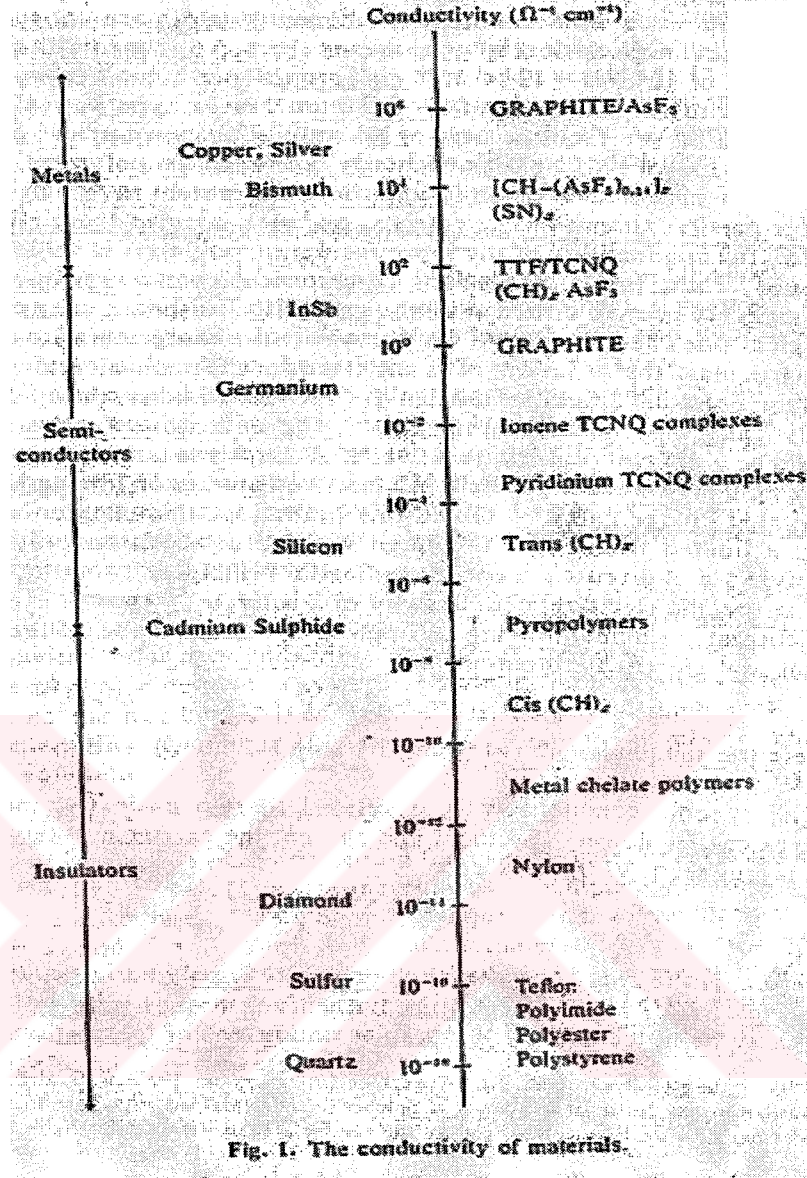


Fig. 1. The conductivity of materials.

Şekil 4.1 Materyallerin İletkenlikleri (Seanor, 1982)

Bu bölümün amacı, elektriksel iletkenliği tartışarak polimerlerin iletkenliği ile ilgili temel özellikleri birkaç örnekten yararlanarak açıklamaktır. Şunu belirtmeliyiz ki, polimerler katıhal fiziğindeki basit kovalent kristaller değildir. Katıhal fiziği, özellikleri iyi bilinen periyodik dizilmiş atomlarla ilgilendir; fakat polimerlerin karışık durumunu açıklayamaz.

Polimerik materyaller, farklı yapısal biçimlerde sentezlenebildikleri gibi yapılarında genel ya da lokal değişiklikler de oluşturulabildiğinden eşsiz materyallerdir. Polimerler,

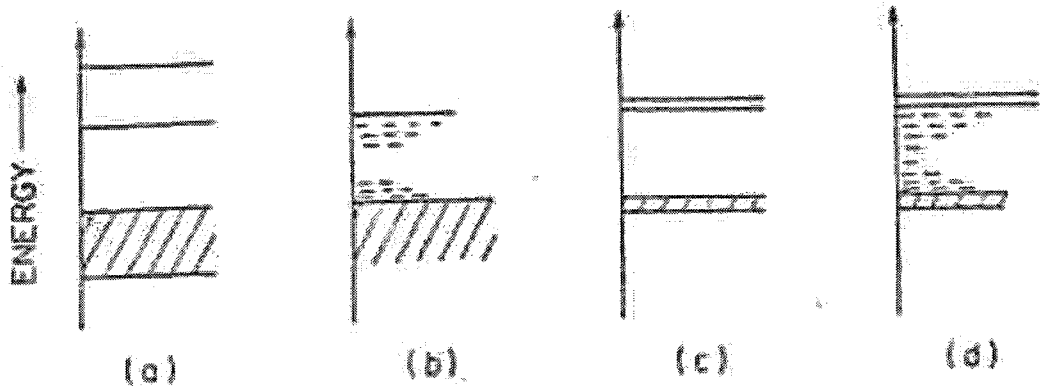
amorf, kristalin ya da kristalin-amorf yapıda bulunabilirler. Yüksek oranda kristalin yapıya polimerler bile önemli miktarda amorf yapı içerirler. Polimerler farklı konformasyonlarda olabilirler ve mekaniksel olarak yönlendirilebilirler. Birbirinden bağımsız polimer zincirlerindeki kimyasal birimler özgün uzaysal dizilime gerek duymazlar. Bir çok materyalin aksine polimerlerin kesin bir molekül ağırlıkları yoktur, ortalama molekül ağırlıklarıyla tanımlanırlar.

Düzenli, kovalent ya da iyonik olarak bağlanmış inorganik materyallerle karşılaştırılırlarsa, polimerlerde bağlar zayıftır ve yapı düzensizdir.

Bu farklılıklar, polimerlerin çoğu özelliklerine derin bir şekilde etki eder. Polimerler ısısal olarak yalıtıcıdır, genelde yumuşaktır ve kolayca bükülebilirler. Elektriksel olarak da yalıtıcı olduklarından iletimleri zayıftır.

Elektriksel özellikleri incelirken polimerleri, güçlü etkileşimli malzemeler (silikon ve elmas allotropundaki her karbon gibi), zayıf düzenli moleküler malzemeler (antrasen gibi) ve zayıf bağlı uzun zincirli polimerler olarak ele alabiliriz.

Tetragonal yapıya kovalent bağlı silisyumdaki gibi, etkileşimi güçlü atomların olması halinde elektron enerji seviyelerini tanımlayan bant yapısı kurulabilir. Etkileşimler güçlü olduğundan bant aralıkları geniştir ve atomların yerleşimi düzenlidir. (Şekil 4.2.a)



Şekil 4. 2. Düzenli malzemelerden düzensiz malzemelere geçiş: (a) düzenli kovalent, (b) düzensiz kovalent, (c) düzenli moleküler, (d) düzensiz moleküler (Seanor, 1982).

Antrasen gibi moleküler bir kristalde, moleküller arasındaki etkileşimler güçlüdür. Aslında, aromatik bir molekül için, orbital hibritleşmesine ve bağların oluşumuna bakılarak bant yapısından söz edilebilir. Moleküller arası etkileşimler zayıf olduğundan moleküller arası mesafeler büyüktür ve kristallerin enerji bant aralıkları daralır (Şekil 4.2.c). Moleküler arası kuvvetlerin zayıf olması nedeniyle moleküller arası çiftlenim ile moleküler spektrumun pertürbasyonları küçüktür. Absorpsiyon spektrumu, bazı etkileşimlerin mümkün olmasına ve molekülden moleküle enerji transferinin oldukça verimli olabilmesine rağmen, tek moleküllerinkine benzer.

Daha sonra, düzensiz kovalent materyali düşündüğümüzde, lokalize durumların çoğu iletim bandında ortaya çıkar ve yük geçişleri lokalize durumlarla etkin hale gelir (Mott, 1967,1969) (Şekil.4.2.b).

Sonuçta (Şekil 4.2.d), düzensiz moleküler materyaller veya polimerler bir bant yapısına sahip olmayabilir; düzensizce bir araya gelmiş bir çok lokalize dipol durumları olduğu gibi, düzenli olarak yerleşmiş moleküler durumlar ve moleküler iyon durumları da olabilir. Bu nedenle, taşıma özelliklerinin çoğu, düzensiz moleküler materyallerin kendine özgüdür. Bu özellikler, farklı polarize bölgelerin veya polarize olabilirliliğin ve moleküler iyon durumlarının varlığı halinde karmaşıklaşır. Serbest yükler, moleküler iyonlar olarak bulunmayı tercih edebilirler,

polar bölgelerde veya çevrelenmiş ortamın polarizasyonun bir sonucu olarak tuzaklanabilirler.

Düşünülen yapının üç seviyesi vardır(Seanor, 1976). İlk seviye, temel kimyasal bileşimdir. Monomer birimlerinin doğası, polimerin davranışını, özellikle nerede fotoiletkenlik oluşturduğunu tanımlar. Yapının ikinci seviyesine mikroyapı denir. Mikroyapı, her bir polimer molekülündeki temel polimer birimlerinin uzaysal düzenlenmesini içerir. Bu, polimerizasyon reaksiyonu ve ön reaksiyon koşulları ile tanımlanır. Yapının üçüncü seviyesi makroyapı adını alır. Makroyapı, katı durumdaki polimer zincirlerinin uzaysal düzenlenmesidir. Mikroyapıya ek olarak, üretildiği sıcaklık, çözelti ve soğuma ya da buharlaşma oranları gibi katının üretim koşulları morfolojiyi etkileyen ana faktörlerdir.

Yalıtkanlığın, yük taşıyıcılarının kaynağıyla ilgili olduğu kesin bir ifadeyle söylenemez. Molekül ağırlığı 10^6 olan bir polimer, cm^3 başına yaklaşık olarak 12×10^{18} son grup içerir. İletkenliği $10^{-17} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ve varsayım olarak mobilitesi $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V.s}$ olan bir yalıtkan için cm^3 başına sadece yaklaşık 10^8 hareketli yük taşıyıcısı gerekir. Çoğu polimer, özellikle kondensasyon polimerleri, kolaylıkla bu gibi bir seviyede iyonik katkı içerebilir. Dışarıdan gelen kirlilikler, elektronlar veya elektrotlardan enjekte yoluyla oluşan deşiklerin artması ile daha yalıtkan polimerlerin iletkenliğinin kontrol edildiği durumlar çok nadirdir. Böylece, yalıtkan polimerlerin elektriksel iletkenliği için yapılan çoğu tartışma, yük taşıyıcılarının kesin olarak nerede olduğu bilinmedikçe, safsızlıklar ve elektrot etkileri nedeniyle eleştiriye açıktır. Özellikle, iyonik iletim için kütle taşınımı nadir kullanılan bir ölçüttür. Aslında, 10^9 da bir safsızlık oranı analitik olarak algılanabilir; fakat kütle transferinin algılanması çözümü zor bir problemdir. Bu sebepten dolayı, bu alandaki çalışmaların çoğu, ışıkla veya enjekte işlemi ile oluşturulmuş yük taşıyıcılarını içerir.

Bir katının öziletkenliği σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), birim elektriksel potansiyel altında malzemenin birim hacminden akan akım olarak tanımlanır. Burada akım birimi amper, örnek uzunluğu L (cm), örneğin alanı A (cm^2) ve potansiyeli V (V) olup;

$$\sigma = i L / A.V \quad (4.1)$$

olarak yazılır.

Öz iletkenlik σ , yük taşıyıcı yoğunluğu n (cm^{-3}) ve yük taşıyıcı mobilitesi μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) = μ ($\text{cm s}^{-1} / \text{V. cm}^{-1}$) olmak üzere iki temel parametreye bağlıdır ve;

$$\sigma = \sum q_i n_i \mu_i \quad (4.2)$$

olarak yazılır. Burada q_i , i . parçacığın yüküdür. Polimerik materyallerde, n_i veya μ_i , parametrelerinden her biri çevre hassasiyetinin, potansiyel hassasiyetin ve oluşumun ön koşullarının etkisinde olabilir.

Çevre hassasiyeti, sıcaklık hassasiyetine ek olarak, yük taşıyıcı mobilitesinin ve sayısının ön deneysel koşullara bağlı olmasıdır. Bu, örgü boşluklarının, örneğin hazırlanmasının ve çevre atmosferinin (çevreleyen gazın elektron alma ve vermesi veya nemliliği gibi) etkili olduğu anlamına gelebilir. Mobilite, μ , bir vektördür ve bu nedenle doğrultuya bağlı bir duyarlılık gösterir. Yük taşıyıcı sayıları skaler sayılardır;

$$n_i = n_i (V, T, A), \quad \mu_i = \mu_i (V, T, A, z),$$

burada A ortamı ve z doğrultuyu gösterir. Sistemin sadece düzenli tek kristal yapılar için tanımlandığına dikkati çekmek gerekir. Kristalin-amorf faz sınırlarının ve ara yüzeylerinin etkisi ideal davranıştan büyük oranda sapmalara neden olabilir.

Böylece, örgü boşlukları, adsorbsiyon dengesi, potansiyel dağılım, dipol yönlenmesi ve moleküler yapılar gibi parametreleri etkileyen her olay elektriksel iletkenliği etkileyebilir. Tipik olarak, birinci ve ikinci derece faz geçişleri, kimyasal degradasyon, dipol dizilimi, moleküler hareket, yük taşıyıcı tuzaklanması ve antituzaklanması, kirlilikler gibi işlemlerin ve elektrotların polimerlerde elektriksel ölçümleri etkilediği gösterilmiştir.

Sistemi açıkça belirtmek için, sistemi kontrol edebilecek parametrelerin tanımlanması gereklidir. Bunlar aynı zamanda, dengede olmayan durumlardaki davranışları anlamamıza da yardım eder. Bazı durumlarda faz kuralı, sistemi tanımlamaya ve yorumlamaya yardım eder. Faz kuralı, bağımsız değişkenlerin (serbestlik derecesi sayısı) sayısı F, bileşenlerin sayısı C ve fazların sayısı P olmak üzere aralarındaki ilişkiyi aşağıdaki şekilde verir;

$$F = C - P + 2 \quad (4.3)$$

Örneğin, faz geçişi tek bileşenli olan bir maddede, P=2, C=1 ve F=1 dir. Bu nedenle sıcaklık sistemi tamamen tanımlar. Diğer taraftan, su buharı ile dengede olan bir polimer için, P=2, C=2 ve F=2 dir. Böylece, stokiyometri sadece sıcaklık ve su buharı basıncının her ikisinin tespit edilmesiyle tanımlanır. Kristalin ve amorf fazları olan bir polimer için, kristalin hacminin ve sıcaklığın tanımlanması gerekir. Böyle bağılıklar, anlamlı deneylerin yapılabilmesi için tanımlanmalıdır.

İletkenlik üzerindeki çalışmalar, yük taşıyıcılarının türü, sayıları ve hacim içinde ilerledikleri yolların anlaşılmasına yardım edebilir. Sonuç olarak bu parametreler, kimyasal kompozisyon, mikroyapı ve özel materyallerin morfolojisi ile ilişkilidir. Sadece bu parametreler bilindiğinde ve anlaşıldığında, iyi tanımlı materyallerin sentezi ve elektriksel özelliklerin iyi bir tahmini mümkün olabilir. Poliasetilen ve katkılı poliasetilenin cis-trans izomerinin etkisi , onların morfolojisi kadar anlaşılması gerekli parametrelerdir (Roland ve arkadaşları, 1980).

4.2. Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenlik ölçümü, genellikle zaman, sıcaklık, çevre atmosferi ve potansiyelin bir fonksiyonu olarak akım ölçme işlemi içerir. Son zamanlara kadar bu konuda birkaç çalışma yapılmıştır. Bunlarda biri de; bağımsız değişken olarak yük taşıyıcı mobilitesinin incelenmesidir.

Yapılan çalışmalarda, sık sık elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değiştiği, zamanın bir fonksiyonu olduğu ve elektrik alanla değişebileceği bulunmuştur;

$$\sigma = \sigma_0 \exp - E_\sigma / k.T = f(\text{zaman}) = A f (E) \quad (4.4)$$

Aktivasyon enerjisindeki değişimler, E_σ , çok sık olarak camsı geçiş sıcaklığı civarında gözlenmiştir. İletkenlik, yük taşıyıcı mobilitesi ve sayısına bağlı terimlerle oluşturulduğunda, bu terimlerle olan ilişkileri içermeyen her yorum anlamsız olur. Daha fazla mobilite ölçümü yapılarak, yük taşıyıcı hareketinin etkin olduğu kabul edilmiştir. Böylece, polimerlerin kristalin ve kovalent yarıiletkenler için kullanılan terimlerle tanımlanabilmesine yönelik basit yaklaşımlar ciddi biçimde sorgulanmıştır. Düzensiz inorganik materyallerin çalışılması ve polimerler için deneysel tekniklerin genişletilmesiyle pek çok bilgi elde edilmiştir.

4.2.1. Yük taşıyıcıları

Polimerlerin elektriksel iletkenliği sıcaklığın artmasıyla exponansiyel olarak artar. Bu, maddenin kendi yapısından doğan iç yük taşıyıcılarının oluşumunun klasik katıhal fiziği ile açıklanması dikkate alınarak klasik yarıiletken teorideki terimlerle ifade edilir. Daha detaylı çalışmalar, bu açıklamanın daha iyi biçimde sorgulanmasını (özellikle yalıtkan materyaller için) sağlamıştır. Sıklıkla lineer olmayan akım-voltaj karakteristikleri gözlemlenmiş, elektrot etkileri kaydedilmiş, zamana göre tersinir olmayan değişimler bazen gözlenmiştir.

Ohmik olmayan davranışın çoğunlukla iyonik iletkenlikten kaynaklandığı düşünülmüştür ve bununla birlikte, kütle taşınımı iyonik iletkenliğin en iyi belirleyicisi olduğu için kütle taşınımı ölçümleri de yapılmıştır. Lineer olmayan akım-voltaj karakteristiğinin oluşabildiği iyonik iletkenlik için birkaç mekanizma vardır. İlk olarak katıhal teorisinin temelini, yük taşıyıcılarının alternatif kaynağını, son olarak da iyonik iletkenliği ele alalım.

4.2.1.1. İçsel yük taşıyıcı oluşumu

Malzemelerin elektriksel özelliklerinin temeline inmek onları sınıflandırmanın bir yoludur (Şekil 4.1.). Materyaller, elektriksel dirençlerinin sıcaklığa göre değişimlerine bağlı olarak; metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olarak sınıflandırılırlar. Metallerde direnç sıcaklıkla artarken; yarı iletken ve yalıtkanlarda direnç sıcaklıkla exponansiyel bir şekilde azalır. Bu sınıflandırma bant modeline göre açıklanmıştır.

Kısaca, elektronun hareketi bulunduğu atom veya molekülden bağımsızdır; fakat periyodik olarak değişen potansiyel alanda, kovalent örgüdeki atomlar arasında oluşan hareketli dalga fonksiyonu gibi serbestçe hareket edebilir. Böyle bir dalga fonksiyonu, enerjinin belirli bölgeleri için gerçek çözümlere sahiptir. Gerçek bir katıda, en yüksek dolu band olan değerlik bandı, en düşük boş band olan iletim bandı ve aralarındaki yasak enerji aralığı ile ilgilenilir. İletkenlik özellikleri, yasak enerji aralığının genişliği, iletim ve değerlik bantların (izinli) enerji bölgeleriyle açıklanır. Band genişliği, verilen atomlar arası mesafede atomlar arası etkileşmeye veya molekül durumunda moleküller arası etkileşmeye bağlıdır. Güçlü bir şekilde etkileşen sistemde band genişliği büyüktür, moleküler kristal gibi zayıf olarak etkileşen bir sistemde bantlar dardır.

Bant yaklaşımında ortaya çıkan bir diğer önemli parametre olan yük taşıyıcılarının etkin kütlesi enerji band genişliği ile ilgilidir. Etkin kütle yük taşıyıcılarının dışsal elektrik alanla hızlandırılmasına vereceği cevap ve band genişliği ile ilgili olduğundan önemlidir. Örneğin, dar bir bantta, etkin kütle büyüktür ve yük taşıyıcıları uygulanan elektrik alana yavaş cevap verir. Sonuç olarak mobilite düşüktür. Bu, moleküller arası örtüşme integralinin küçük olduğu moleküler materyallerde önemlidir ve bantlar dardır. Polimerlerde, tek lineer polimetilen zincirinin band genişliğinin büyük olabileceği hesaplanmıştır (McCubbin ve Manne, 1968). Düzensizlikler ve polimer zincirleri arasındaki nispeten geniş mesafeler, yük taşıyıcılarının komşu polimer segmentleri arasındaki veya aynı ya da farklı polimer zincirleri arasındaki taşınma olasılığı olduğunu gösterir.

Eğer değerlik bandı kısmi olarak elektronlarla dolu ise, materyal metaldir ve yasak enerji aralığı yoktur. Yasak enerji aralığı altında dolu bir band varsa materyal yarıiletkendir. Eğer enerji aralığı büyükse, bu bir yalıtkandır. Atom başına bir 3s elektronlu sodyum, metaldir, en düşük enerji bandı sadece yarı doludur ve elektronların hareketi serbesttir. Diğer taraftan, silikon gibi kovalent bir materyal her bir bağında iki elektron içerir ve bütün orbitaller tam doludur. Benzer olarak, karbon, oksijen ve nitrojen temelli polimerler, her bir mevcut durum için iki elektron içerir. Enerji seviyeleri tam dolu malzemelerde dolu orbitalden en düşük boş orbitale elektron geçene kadar elektriksel iletim meydana gelmez. Sonuç olarak böyle materyaller yalıtkandırlar. İstatistiksel olarak, yük taşıyıcı sayıları Boltzmann dağılım kuralı ile kontrol edilir. Yasak enerji aralığı E_g ise, E_g nin üstünde enerjiye sahip elektron sayıları sıcaklığa bağlıdır. Eğer taban durumundan (değerlik bandından) n tane elektronu iletim bandına çıkarırsak, değerlik bandında eşit sayıda p boşluğu oluşturmuş oluruz, ki bu iletkenlikle ilgilidir;

$$n = p \quad \text{ve} \quad n^2 = n_0 \exp [-(E_g / k.T)] \quad (4.5)$$

Bu yarı iletkenliğin temelidir.

Başka bir önemli kavram Fermi enerji seviyesidir. 0 K de bütün elektronlar izin verilen en düşük enerji seviyesindedir. Sıcaklık arttığında, daha yüksek enerjili elektronik durumların olma ihtimali ortaya çıkar; bu Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile verilir.

$$f = 1 / [1 + \exp (E-E_F)kT] \quad (4.6)$$

burada E_F Fermi enerji seviyesidir. Bir metalde 0 K'de en yüksek dolu duruma karşılık gelen enerji seviyesidir ve bir metalden sonsuza bir elektron götürmek için gerekli enerjinin ölçülmesiyle doğrudan hesaplanabilir. Bu parametre iş fonksiyonudur ve \emptyset ile gösterilir. Yarıiletkende, Fermi seviyesi yasak enerji aralığındadır ve doğrudan ölçülemez; fakat iyonizasyon potansiyeli ve elektron afinitesinin (E_a) toplamının yarısına eşittir, yani;

$$E_F = (I + E_a) / 2 \quad (4.7)$$

Yalıtkanlar ile yarıiletkenler arasında açık bir fark yoktur. Temel fark, yasak enerji aralığının genişliğinden ve bundan dolayı yük taşıyıcı sayılarından kaynaklanır.. Yasak enerji aralığı 14 kcal (0,6 eV) ve 10^{22} atom / cm^3 yoğunluklu bir materyal için, 25°C de cm^3 başına 10^{12} yük taşıyıcısı hesaplanmıştır. Bu sayının karşılık geldiği mobilite değeri $10^2 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ ve iletkenlik değeri $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dir. 42 kcal (1.8 eV) ise cm^3 başına 10^{-8} yük taşıyıcısına ve $10^{-25} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ iletkenliğe karşılık gelir ve bu değer oldukça düşüktür. Sonuç olarak, yalıtkanlarda yük taşıyıcılarının kaynağı için içsel yük oluşumuna bakılmalıdır.

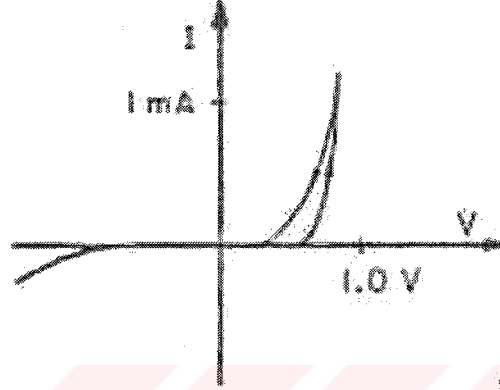
Özet olarak, bant teorisi iletkenlerde elektronların doldurabileceğinden daha fazla enerji seviyesi bulunduğunu ifade eder. Yarıiletkenler ve yalıtkanlar enerji durumları ile eşit sayıda elektrona sahiptir. Yarıiletkenlerde içsel iletkenlik, bir elektronun yasak enerji aralığı boyunca yukarı taşınmasıyla ortaya çıkar (termal, fotolitik ya da diğer yollarla), bu durum yukarı taşınan elektron kadar en yüksek dolu durumda eşit sayıda deşik (pozitif deşik) oluşturur.

4.2.1.2. Kirlilik iletkenliği

Buraya kadar yarıiletken ve yalıtkanlarla ilgili olarak, taban durumundan iletim bandına geçen her bir elektron için kesin olarak değerlik bandında deşik oluştuğunu kabul ettik. Bu deşik pozitif deşiktir (holdür). İletkenlik, iletim bandında elektronların hareket etmesiyle ya da değerlik bandında deşiklerin hareket etmesiyle meydana gelebilir. İkinci durumun gösterilmesi biraz zor olabilir, fakat net sonuç, alan doğrultusunda pozitif hollerin hareketidir.

İletkenliği artırmanın bir diğer yolu, kolayca iyonize olabilen elektron donör ve elektron akseptör karışımlar içeren malzemeler üretmektir. Bu malzemelerde yük, donör ve akseptör arasında paylaşılır ve bunlar yük taşıyıcı kompleksleri olarak adlandırılır. Bu malzemelerin çoğunun iletken olduğu gösterilmiştir.

Poliasetilenin sodyum ve arsenik pentaflorid ile katkılanması n- veya p- tipi iletkenlik oluşturur. Şekil 4.3' te gösterilen p-n davranışı, n-tipi materyale karşı p-tipinin mekaniksel olarak preslenmesiyle elde edilmiştir (Chaing ve arkadaşları, 1978). Akım-voltaj karakteristikleri, tipik olarak inorganik p-n eklemi aygıtlarınıninkine benzerlik göstermektedir.



Şekil 4. 3. p-n bağlantılı katkılı poliasetilen için I-V eğrisi. n-tipi, Na katkılı; p-tipi AsF₅ katkılı (Seanor, 1982).

Donor - akseptör materyallerin davranışı, iyonizasyon potansiyeli ve elektron afinitesinde yatar. Hangi element ve yapılarının donör ve akseptörün elektron afinitesini artırmak ve iyonizasyon potansiyelini azaltmak için yararlı olacağına karar vermek için iyi bilinen yöntemler vardır (Turner, 1966; Briegleb, 1964).

4.2.2. Lokalize durumlar

Band teorisinde elektriksel iletkenliği tartışırken benzer atomların düzenli dizilişine olan ihtiyaç açıktır. Şu da açıktır ki, atomlar arasındaki etkileşim azaldığında, enerji band genişliği azalır ve yük taşıyıcılarının etkin kütlesi (bu parametre dış alana yük taşıyıcılarının tepkisi ile ilgilidir) artar. Antrasen gibi moleküler bir materyalin hesaplanan bant aralığı değerinin bant teorisinin uygulanabileceği sınırlarda olduğu görülmüştür. (LeBlanc, 1961; Friedman, 1964). Bir polimer durumunda, benzer atomların düzenli dizilim koşulu sadece zincir eksenini boyunca polimetilen (-CH₂)_n , polienez, poliasetilen gibi en basit karbon-hidrojen polimerlere uygulanır

Poliasetilende veya zincirde bulunan dipollerdeki cis-trans formları gibi lokal yapıdaki bozulmalar sistemin enerjisini etkileyecektir (Duke and Fabish, 1976; Fabish, 1979). Yüksek derecede kristal yapıda dipolar olmayan polimerlerde bile yüksek mobilite ve mobilitenin izotropik olması, beklenen bir durum değildir. (Baughman ve Chance, 1978). Genelde, yüksek oranda kristalin polimerler bile % 90'dan fazla kristalinlik göstermezler ve kristalin bölgeler hemen hemen düzensizdir. Yarı kristalin bir polimerin tipik şematik gösterimi kristalin lameller ve amorf kısımları içerir. Taşıyıcı tuzakları faz sınırlarında ortaya çıkabilir. Çoğu polimer polar gruplar içerir; her bir dipol bir elektron ya da hol tuzağı olarak davranabilir.

Polimerlerin bulk yapısı, materyallerin fiziksel özelliklerinin çoğundan sorumludur. Bu tabii ki monomerin kimyası ve polimerin stereokimyası gibi faktörlere bağlıdır. Çözücüler, kopolimerlerin morfolojisini kontrol edebilirler: soğutma oranları, kristalizasyon derecesini ve kristallik boyutlarını değiştirmek için kullanılabilir. Çözelti ve plastikleştiricilerin eklenmesi polimerlerde zincir dallanması ve çapraz bağlanma gibi moleküler hareketi etkileyecektir.

Çoğu polimer kristalin ve amorf bölgelerin her ikisini de içerir. Böyle materyaller yarıiletken polimerlerdir. Bu morfolojiden farklı olarak tamamen kristalin ve tamamen amorf polimerler de mümkündür. Buna rağmen, yüksek oranda kristalin olsalar bile dikkate değer miktarda düzensiz kısımlar içerirler.

Elektriksel özellikler kadar kristallığın etkisi de iletkenliği düşürür. İletim mekanizmasına bağlı olarak, eğer iletim iyonik ise, iyon mobilitesi kristalin bölgelerde düşük olacaktır; eğer iletim elektronik ise daha hızlı olabilir, fakat kristalin-amorf ara yüzeyi tuzaklama bölgesi olarak rol oynar.

Tamamen amorf olan polimerlerde sıcaklığa bağlı olarak iki durum vardır, düşük sıcaklıklarda camsı ve sert materyallerdir. Camsı geçiş sıcaklığına , T_g , yakın sıcaklıklarda kauçuğumsu duruma geçiş yaparlar. Kristalin-erime geçişinden farklı olarak, cam-lastik geçişi ikinci düzenli geçiştir ve spesifik ısı, hacim ve mekaniksel özellikler gibi özelliklerde süreksizlik yoktur. İlgilenilen elektriksel özellikler kadar camsı ve kauçuğumsu durumların ilişkisi de hala tam olarak yorumlanamamıştır.

Camsı ve amorf durumlar arasındaki geçişler polimer zincirindeki büyük moleküler hareketler “freeing-up” ile olur. Amorf polimerlerde mümkün beş hareket tipi vardır. Bunlar sıcaklığın artış sırasına göre şudur.

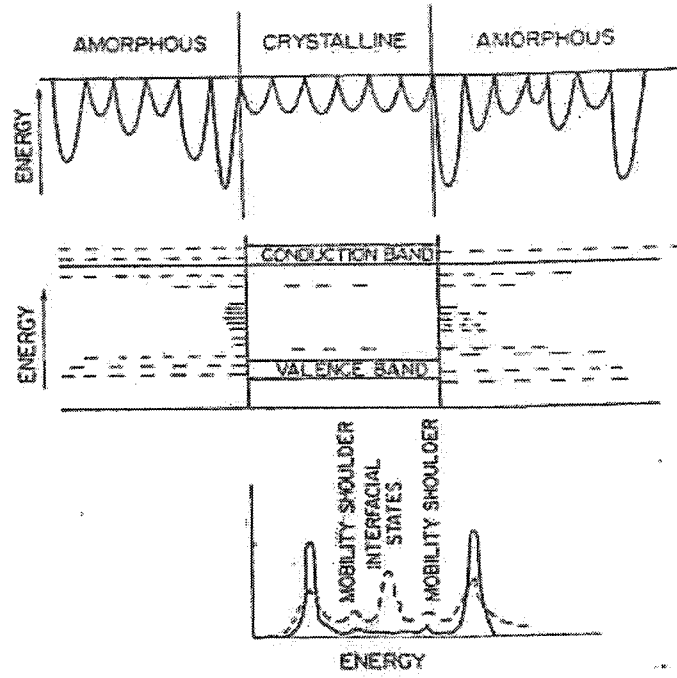
- a) yan zincir hareketi (rotasyon)
- b) ana zincirde iki dört karbon kısmının hareketi (Schatzki crankshaft etkisi)
- c) polimer zincirinde heteroatom içeren parçaların hareketi
- d) 50-100 iskelet atom içeren parçaların hareketi (T_g ile ilişkili)
- e) Tüm zincirlerin bir birim olarak hareketi

Kristalin polimerlerde ek olasılıklar:

- a) kristal erimesi
- b) kristalin yapıdaki değişimler
- c) kristallitede yan grupların hareketi
- d) ara yüzeysel sürtünme içeren kristalin-amorf etkileşimleri
- e) kristal içi etkileşimler

Lokal alanlar tuzakların azalmasını sağlayabilir. Böyle bir polimer için uygun enerji diyagramı Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Bu şekil, amorf bölgelerle çevrelenen düzgün kristalitleri gösterir. Bu kristalit bazı kusurlar içerir fakat genelde düzgün dizilime sahiptir. Kristalin-amorf sınırında ara yüzey durumları vardır. Amorf bölgelerde lokalize durumlar ne düzgündür ne de dağılmıştır.

Lokalize durumlar kristalin bölgelerin genişleyen yerlerinde taşıyıcı tuzağı olarak davranabilirler. Yarıiletken teorisinde doğal bir akseptör durumu veya iyonize olmuş bir donör durumu elektronları yakalayacaktır ve doğal donör durumu veya iyonize olmuş akseptör durumu deşik oluşturacaktır. Lokal bir durumda bir yük etrafındaki örgü polarizasyonu derin tuzaklamanın daha geç gerçekleşmesine neden olur ve geçişi zorlaştırır (polaronlar). Amorf bölgelerdeki yoğunluk dalgalanmaları lokalize durumlar oluşturur. Kristalin ve amorf bölgelerin iki boyutlu gösterimi Şekil 4.4 'teki gibidir.

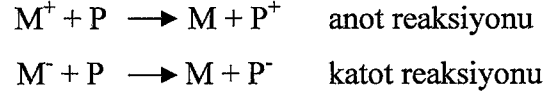


Şekil 4.4. Kristalin ve amorf bölgelere sahip bir polimerin enerji diyagramı (Seanor, 1982).

4.2.3. Enjeksiyon işlemi

Şimdiye kadar sadece materyalin kendisindeki yük taşıyıcılarının termal oluşumunu düşündük. Yük taşıyıcı oluşumunun diğer yolları: elektrotlardan yayma (dışarı çıkarma, verme) veya ışık etkisi altında oluşma (fotoiletim). Elektrotlardan doğrudan verme özellikle yüksek alanlarda önemlidir. Düşük sıcaklıkta ve yüksek alanlarda yük taşıyıcı enjeksiyon işlemi kendi etkisini artırır.

Metal içindeki elektron, katı hacminde serbestçe hareket eder. Fakat, yüzeye geldiklerinde katının süreksizliği ile zorlanmaya başlarlar. Yüzey boyunca hareket ettiklerinde daha fazla enerji isterler. Elektronu sonsuza göndermek için yapılan iş iş fonksiyonu ϕ_M denir. Metale komşu boşluğun yerine bir dielektrik yerleşirse, potansiyel engel değişebilir. Bu durumda elektron ve deşiklerin her ikisi de dielektrikteki enerji seviyelerine bağlı olarak enjekte edilebilir. İşlemler aşağıdaki denklemlerle gösterilebilir. Reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir.



burada M elektrotu ve P ise polimeri gösterir.

Elektrot ve polimer arasındaki kontakta elektron transferi termodinamik denge oluşuncaya kadar devam edecektir

Metalden elektron yakalamak için gerekli enerjiyi elde etmede üç yol vardır:

- termoionik emisyon olarak bilinen termal metot ile
- alan emisyonunda yüksek elektrik alanın uygulanması ile
- fotoemisyon işleminde verimli bir şekilde kısa dalga boyundaki foton absorpsiyonu ile.(Seanor, 1982).

4.2.4. İyonik iletkenlik

Camsı geçiş sıcaklığının altında, polimerlerdeki iyonik iletkenlik, iyonize olabilen yabancı moleküllerin varlığından kaynaklanır. Bu yabancı moleküllerin iyonizasyon derecesi, polimerin statik dielektrik sabitine, ϵ_s ' e, bağlıdır.

İyonik iletkenlik, yalıtkan polimerlerin bir çoğunun düşük fakat sonlu iletkenliklerini açıklamakta önemli rol oynar. Bazı durumlarda ohm yasasından sapmaların nedeni iyonik iletkenlikle açıklanmaktadır. Polimere bir elektrik alan uygulandığında meydana gelen elektriksel akım yoğunluğu, j , aşağıdaki denklem ile verilir:

$$j = c \cdot N_0^{1/2} e (u_+ + u_-) \exp \left(\frac{-W_{ion}}{2 \epsilon_s k \cdot T} \right) \quad (4.8)$$

u_+ ve u_- , elektrik alan uygulandığında meydana gelen pozitif ve negatif iyonların sürüklenme hızları ve W_{ion} ise boş uzayda molekülün iyonize olabilmesi için gerekli enerjidir.

Mott ve Gurney' in düşündükleri modelde, polimer içinde düzenli olarak yayılabilen pozitif ve negatif iyonların olabildiği ve olası bütün yerlerdeki kuyuların derinliğinin aynı olduğu varsayıldı. d_+ ve d_- , komşu potansiyel kuyuları arasındaki mesafe olmak üzere, birim zamanda iki doğrultudaki sıçrama olasılığı:

$$A \cdot \exp\left[-(U_+ \pm eEd_+ / 2) / (kT)\right] \quad (4.9)$$

ile ve $u_+ = u_- = u$, $d_+ = d_- = d$ olmak üzere;

$$u_+ = 2Ad_+ \exp[-U_+ / (kT)] \sinh[eEd_+ / (2kT)] \quad (4.10)$$

ile verilir.

Bu yaklaşımlarla elektriksel akım yoğunluğu için denklem aşağıdaki gibi olur:

$$j = 4ACN_0^{1/2} ed \exp\left(\frac{[U + W_{ion} / (2\varepsilon_s)]}{kT}\right) \sinh\left(\frac{eEd}{2kT}\right) \quad (4.11)$$

Küçük alanlarda, $\sinh [eEd/(2kT)] \sim eEd/(2kT)$ limitine gidebilir ve ohmik iletkenlik sağlanır; yani j , elektrik alan ile orantılı olarak artar. Yüksek alanlarda iletkenlik ohmik değildir.

Eğer polimer malzeme iyonize olabilen grupları içeriyorsa bu malzemede iyonik iletkenlikten bahsedilebilir. Örneğin PVC iyonize olabilen grupları içermez, dolayısıyla sahip olduğu iletkenlik, içindeki yabancı atomların (kirlilik) oluşturduğu iletkenliktir.

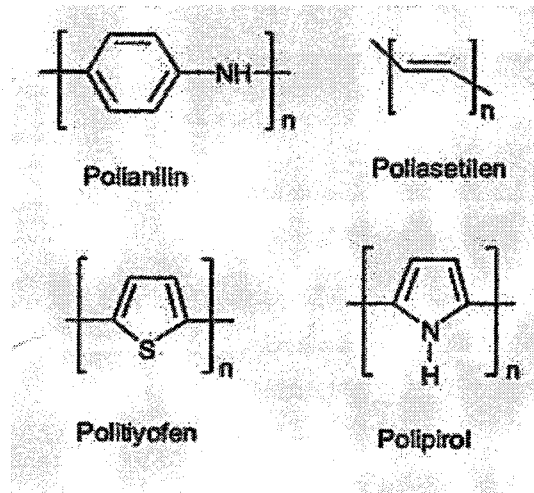
Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde iyonik iletkenliğe bir çok farklı model uygulanabilir. İletkenlik, T_g ' nin üstünde oluşan serbest hacmin dağılımındaki dalgalanmalara dayandırılır. Camsı polimerin iletkenliği, genellikle camsı geçiş sıcaklığının üzerinde önemli derecede değişir. Bununla birlikte, artan kristallik polimerin iletkenliğinin azalmasına neden olur, çünkü kristal bölgelerdeki iyonların mobilitesi kristal olmayan bölgelerdeki iyonlarınkinden daha düşüktür. Malzemeden yüksek iletkenlik elde etmek için, kristallik oranı düşük polimerler tercih edilir.

İletkenlik iyon mobilitesine ve kristallik derecesine bağılı olmakla birlikte polimerin morfolojisine de bağılıdır.

4.3. İletken Polimerler

Polimerler denince ilk olarak akla günlük hayatımızda kullandığımız plastikler gelir. İletken polimerlerde ise ilk düşünülen bu plastiklerin metal ya da karbon parçacıkları ile katkılanmasıdır. Aslında iletken polimerler kendi yapıları gereği iletkenler ve hiçbir iletken katkı içermezler. Bu organik materyallerin iletkenliği π -konjugasyonundan ortaya çıkar. İletken polimerlerin iletkenliğine basit anyonik ya da katyonik (dopantlar) türler kullanarak kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme ile, bazı durumlarda indirgemeyle ulaşılır.

Malzemelerin yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenler olmak üzere üç sınıfa ayrıldığını düşünürsek iletken polimerler bu sınıflardan birine dahil edilememektedir. İletken polimerler polietilen, polivinilidinflorid, poliester ve diğer günlük plastikler gibi organik polimerlerden farklıdır. Yüksek oranda yalıtkanlardır ve sahip oldukları π -konjugasyonu oda sıcaklığında bu polimerlere elektriksel iletkenlik kazandırır. Aşağıdaki şekil en çok kullanılan iletken polimerleri göstermektedir.



Şekil 4.5 Yaygın olarak kullanılan iletken polimerlere ait monomerler
(Chandrasekhar, 1999).

İletken polimerler, iletkenlikleri ve diğere ilginç özellikleri keşfedilene kadar yalıtkan malzemeler olarak biliniyorlardı. Ta ki Alan J.Heeger, Alan G.MacDiarmid ve Hideki Shirakawa adlı bilim adamlarının yaptıkları bir buluşla bir polimerin (poliasetilen) hemen hemen bir meal kadar iletken hale getirilebileceğini keşfedene kadar. Bu keşiflerinden ve daha sonra bu konuda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü kazandılar. Bu bilim adamları yaptıkları çalışmada poliasetilen filmlerinin klor, brom ve iyot buharıyla reaksiyonu sonucu bu filmlerin ilk hallerinden 109 kat daha fazla iletken olabildiklerini keşfettiler. Bu metotla katkılanmış bir poliasetilenin iletkenliğini 105 S/m'ye kadar çıkardılar. Karşılaştırma yaparsak, iyi bir yalıtkan olan teflonun iletkenliği 10^{-16} S/m, metallerden gümüş ve bakırın iletkenliği ise 108 S/m civarındadır.

İletken polimerler, yarıiletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, anti statik kaplama, anti statik ambalaj yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca, transistör, düz televizyon ekranı gibi malzemelerin yapımına da uygundur. Fakat iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım alanlarını sınırlar.

4.3.1 İletken polimerlerin temel karakteristikleri, katkılama ve yapısı

4.3.1.1. Materyallerin iletkenlik sınıflandırması

Malzemeler, oda sıcaklığındaki iletkenlik özelliklerine göre üç sınıfa ayrılırlar: yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenler. Bu malzemelerde, moleküler elektronik durumların üst üste gelmesiyle elektronik bantlar oluşur. Çok kaba ve basit bir şekilde değerlik elektronlarının bulunduğu enerji düzeyleri bir değerlik bandı meydana getirmek için üst üste gelir. İletim bandı da aynı şekilde oluşur ve oluşan iletim bandı değerlik bandının üstündedir. İki bant arasındaki aralık bant aralığı olarak adlandırılır. Eğer bu aralık büyükse, örneğin 10 eV ise, elektronların iletim bandında bulunması zordur ve malzeme oda sıcaklığında bir yalıtandır. Eğer bant aralığı 1 eV gibi küçük bir değerdeseyse o zaman elektronlar fotonlar tarafından, titreşimsel ya da termal uyarılmayla değerlik bandından iletim bandına geçebilirler

ve materyal yarı iletken olarak adlandırılır. Eğer bu iki bant üst üste gelmişse yani iki bant arasında bir boşluk yoksa , bu durumda malzeme iletkenidir. “Katkılanmış” iletken polimerler, yükseltgenmiş ve indirgenmiş durumlar elverişli olduğunda sahip oldukları π -konjugasyonunun bir sonucu olarak yarı iletkenlerdir.

4.3.1.2. Katkılama ve dopantlar

İletken polimerlerin yarı iletken bant yapısı, elektron verme/alma veya elektronik uyarılmaya olanak verir. İletken polimerlerin kimyasal ya da diğer yollarla yükseltgenmesi, yani özellikle değerlik bandından elektronların kaldırılması, iletken polimerde yüklerin durumunu etkiler. Bir yük iletken polimerin iletim bandına geçebilir ve iletken polimerin indirgenmesine neden olur.

Bir kimyasal olayın neden olduğu yükseltgenme, pozitif olarak yüklenmiş iletken polimer ve bir ortak anyon oluşturur. Benzer olarak indirgeme, negatif olarak yüklenmiş bir iletken polimer ve ortak katyon oluşturur. Bu işlemlerin her ikisi de, yükseltgenme ve indirgeme, iletken polimere iletkenlik özelliği kazandırır. Anyonlar tarafından iletken polimerlerin kimyasal yükseltgenmesi veya katyonlar tarafından indirgenmesi genellikle “doping (katkılama)” olarak adlandırılır. Bu kimyasal yükseltgen ve indirgenlere de “dopant” adı verilir.

Katkılanmamış bir iletken polimer nötr durumdur. Yükseltgenme ve indirgemenin derecesine katkılama seviyesi denir ve monomer birim başına dopant iyonlar veya moleküllerin oranı olarak hesaplanır. Örneğin dört Monomer birim başına bir dopant anyonlu bir iletken polimer %25 veya 0,25 katkılama seviyesine sahiptir. Polimerlerdeki farklı sınırlamalardan dolayı 1:1 oranında katkılamaya sahip olması genellikle mümkün değildir.; yani, 1.0 (veya %100) katkılama seviyesine bir polimerin ulaşması olanaksızdır. Artan katkılama seviyesi beraberinde iletkenliğin artmasını da sağlar; ancak, farklı iletken polimer için değişik dopantlar kullanılarak maksimum katkılama yapmak mümkündür. Örneğin; poliasetilen için katkılama seviyesi % 0.5 ‘ten % 8 ‘e değişebilir (Chandrasekhar, 1999).

4.4. Katkılanarak iletken hale getirilmiş polimerler

Bilindiği gibi polimerler yalıtkan malzemelerdir. Polimerler, çeşitli uygulama alanlarındaki avantajlarından dolayı iletken hale getirilerek kullanılmaktadır. Karbon veya metal tozları gibi katkılarla iletken hale getirilen polimerler “iletken” polimerlerden farklıdır. Çünkü iletken polimerler yapıları gereği kendiliğinden iletkenlerdir. Katkılanarak iletken hale getirilmiş polimerler hakkında daha detaylı bilgi 5.Bölümde verilecektir.



BÖLÜM 5 PVDF-HFP KOPOLİMERİN YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Kawai'nin tek yönde çekilmiş polivinilidin florür'de (PVDF) piezoelektrikliği keşfetmesinden sonra PVDF ilk ve yaygın olarak çalışılan bir malzeme olmuştur. PVDF, sahip olduğu piezo özelliğinden dolayı ticari olarak en önemli teknik malzemelerden biridir. Son zamanlarda biyoteknoloji, foto-kaydedici, mikrodalga modülasyonu ve şarj edilebilir lityum bataryalar için yaygın olarak kullanılmıştır. Kullanıldığı sıcaklık aralığı genellikle $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' dir.

5.1. PVDF Tabanlı Kopolimerin Keşfi ve PVDF-HFP'nin Genel Özellikleri

PVDF ($-\text{[CH}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$) , fiziksel özellikleri, film olarak iyi şekillenmesi, yüksek termal ve kimyasal kararlılığından dolayı tercih edilen bir polimerdir. Bundan başka PVDF bir polimer için yüksek dielektrik sabite sahiptir ($\kappa = 8.2-10.5$) ve bu özellik lityum tuzlarını büyük oranda iyonize ederek yüksek yoğunluklu yük taşıyıcılarının oluşumunu sağlar. Batarya uygulamalarında en fazla seçilen polimer malzeme PVDF-HFP kopolimeridir. PVDF'ye HFP monomerleri eklenince amorf bölge oranı artar, bundan dolayı daha fazla elektrolit soğurur. Bu durumda, kristalin bölge mekaniksel özellikleri tutar, ayrıca en yüksek termal ve elektro kimyasal kararlılığa sahip olur, iletkenlik 10^{-3} S/cm ' ye ulaşır. PVDF-HFP' nin genel özellikleri aşağıda görülmektedir :

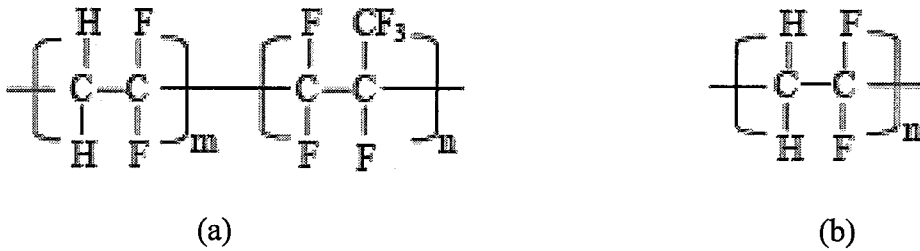
Tablo 5. 1 PVDF-HFP'nin Katalog Özellikleri (Goodfellow Cambridge Limited.)

Chemical Resistance	
Acids - concentrated	Good-Fair
Acids - dilute	Good
Alcohols	Good-Fair
Alkalis	Good-Fair
Aromatic hydrocarbons	Good-Fair
Greases and Oils	Good-Fair
Halogenated Hydrocarbons	Good-Fair
Halogens	Good
Ketones	Poor
Mechanical Properties	
Compression set after 24 hr at 175C (%)	43
Elongation at break (%)	200
Hardness - Rockwell	Shore A75
Tear strength (N mm ⁻¹)	10
Tensile strength (MPa)	9
Physical Properties	
Density (g cm ⁻³)	2.0
Flammability	Self Extinguishing
Radiation resistance	Poor
Resistance to Ultra-violet	Excellent
Thermal Properties	
Coefficient of thermal expansion (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	160
Lower working temperature (C)	-10 to -50
Thermal conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.2 @ 23C
Upper working temperature (C)	220 to 300

Tabloda verilen bilgilere ek olarak, örneğin siyah renginin içindeki karbon elementinden kaynaklandığı ve elektriksel özellikleri ile ilgili bir bilginin bulunmadığı Goodfellow Şirketinin web adresinde belirtilmiştir (www.goodfellow.com).

PVDF-HFP kopolimeri, film olarak iyi şekillenmesi, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olması, yüksek çözünürlük, düşük kristallik ve camsı geçiş sıcaklığı gibi bir çok avantajından dolayı tercih edilen temel polimerlerdendir (Kim ve diğ.,2003). 1981’de, Watanabe ve arkadaşları, PVDF-HFP kopolimeri etilen karbonat, propilen karbonat ve lityum tuzuyla düzgün bir film haline getirmeyi başardılar. Fakat filmler oda sıcaklığında iyi özellik göstermiyorlardı (iletkenlik $\leq 10^{-5}$ S/cm). Bu yüzden PVDF-HFP’ye dayalı bataryalar daha fazla çalışılmadı. Ta ki 1994’te Bellcore Şirketi PVDF-HFP’ye dayalı polimer bataryalar ile yeni bir teknolojik uygulama buluncaya kadar. Jiang ve arkadaşları PVDF homopolimerin ve PVDF-HFP kopolimerin termal kararlılığını, mikroyapısını, mekaniksel özelliklerini ve elektro kimyasını karşılaştırdılar. Filmlerde polimer içeriği arttığında mekaniksel özelliklerinin de arttığını fakat iletkenliğin azaldığını buldular. Elektro kimyasal olarak, elektrolitlerin iletkenliğinin, çözücünün viskozitesine ve yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı olduğu ve bu sistemlerin iyi bir elektro kimyasal kararlılığa sahip olduğunu keşfettiler.

PVDF-HFP kopolimeri yarı kristalin bir polimerdir. Bu kopolimer sisteminde PVDF kristalin, HFP amorf bölgeyi oluşturmaktadır(Stephan ve Saito, 2002).

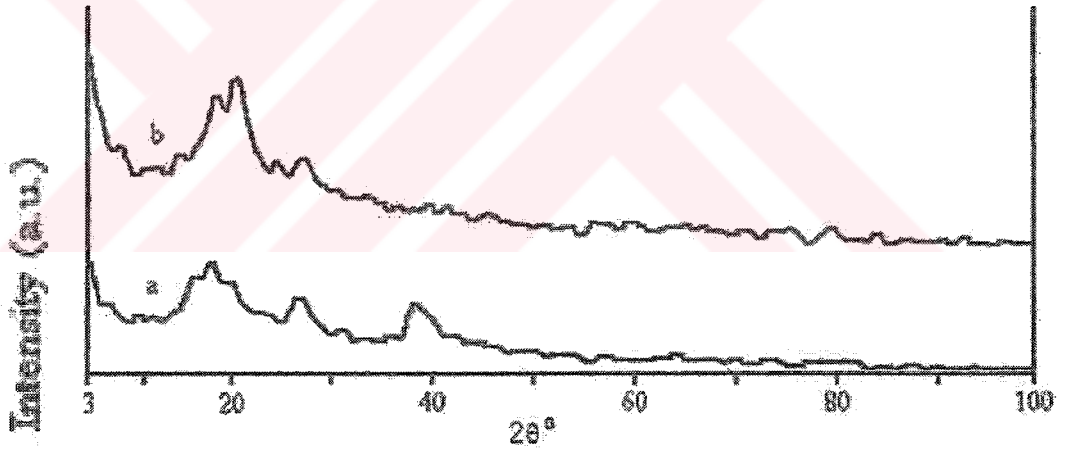


Şekil 5. 1 . (a) PVDF-HFP kopolimerinin ve (b) PVDF homopolimerinin kimyasal yapıları (Saikia,2004).

PVDF homopolimerine HFP katılarak amorf bölgelerin artması sağlanır. Ayrıca HFP, içine katıldığı polimerin çözünürlüğünü artırarak elde edilen polimerin işlenebilirliğine yardım eder (Park,2000). Böylece elde edilen PVDF-HFP kopolimerinin amorf doğasından dolayı bu polimerlerle oluşturulan malzemeler yüksek iletkenlik gösterirler ($\sim 10^{-3}$ S/cm). PVDF-HFP' nin gözenekli yapısı tuzaklamaya yardım ederek yüksek iletkenliği sağlar (Singh,2002).

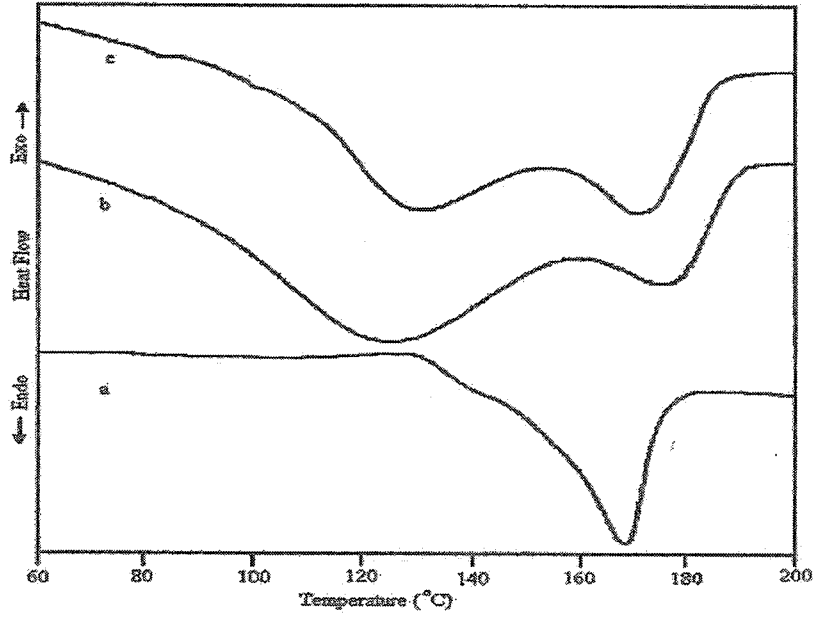
PVDF-HFP kopolimerini hazırlarken kullanılan plastikleştiricilerin pek bir önemi yoktur. Çünkü PVDF-HFP genelde plastikleştiriciler ile uyum gösterir. Ayrıca plastikleştiricilerin eklenmesi kopolimerin kristalin bölgelerini etkilemez, aksine amorf faz , plastikleştirici ile karışır(Abbrent ve diğ., 2000).

PVDF ve PVDF-HFP için x-ışını ve DSC grafikleri Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te gösterilmiştir(Saikia,2004) .

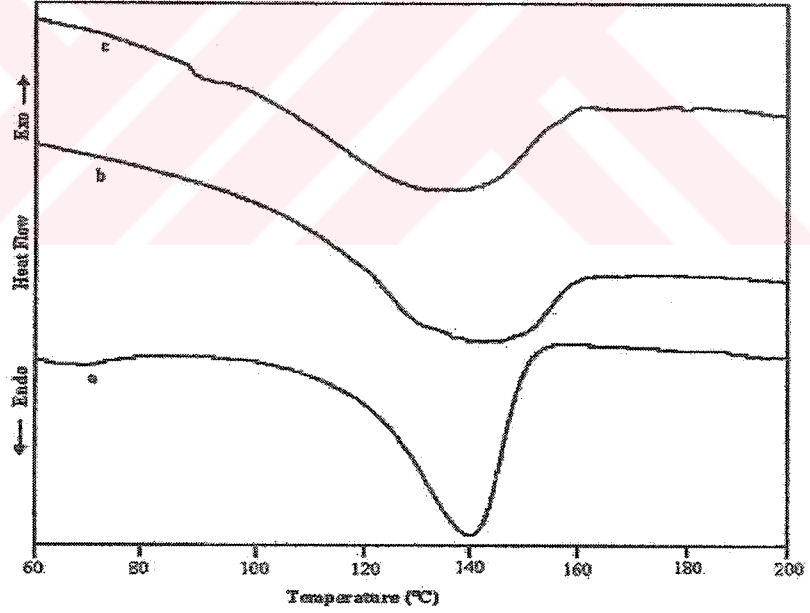


Şekil 5. 2 (a) PVDF ve (b) PVDF-HFP'ye ait x-ışını spektrumu (Saikia,2004)

Genelde PVDF kristalindir ve $2\theta = 18.2, 20, 26.6,$ ve 38 de karakteristik piklerini gösterir. PVDF-HFP örneğine bakıldığında, kristalin PVDF' in yansımalarına karşılık gelen $2\theta = 18.4, 20$ ve 26.6 da üç pik görülür. PVDF-HFP tabanlı elektrolitler PVDF tabanlı elektrolitlere göre daha amorfudur. Yüksek amorf bölgeye sahip olma ,PVDF tabanlı elektrolitlerle kıyaslandığında, PVDF-HFP tabanlı elektrolitlerde yüksek iletkenliğe neden olur.



Şekil 5.3.a . (a) PVDF' in DSC eğrisi.



Şekil 5.3.b. (b) PVDF-HFP'nin DSC eğrisi. (Saikia,2004)

Şekil 5.3'te PVDF için DSC eğrilerine bakıldığında 170°C civarında bir endotermik pik görülür. Bu pik PVDF' in erime sıcaklığına karşılık gelir. PVDF-HFP için endotermik pik 140°C civarına oluşur ve bu da PVDF-HFP'nin erime sıcaklığını

gösterir. Şekil 5.3.a ve Şekil 5.3.b' den her iki polimer için termal kararsızlığın 80°C'de başladığı gözlenmektedir.

5.2. Karbon Elementi

Plastikler genellikle yalıtkan olan malzemelerdir. Eğer metal tozları ya da fiberler ya da karbon siyahı gibi elektriksel olarak iletken katkıları belirli bir eşik değerinin üzerinde plastiğe katılırlarsa, plastik iletken hale gelir.

Karbon siyahı, bir iletken katkı, ultraviyole ışık dengeleyici, kauçuğun yarı ömrünü uzatan bir antioksidan ve bir pigment ya da renklendirici olarak geniş bir şekilde kullanılır. Karbon siyahı, yapısı düzensiz grafitle benzer olan karbonun amorf şeklidir. Karbon siyahı bir iletken katkı olarak kullanıldığında, üç temel özellik ile karakterize edilir: parçacık boyutu (yüzey alanı), yapısı ve yüzey kimyası. Büyük yüzey alanı ve yüksek dereceli gözeneklilik, polimer kompozitlere düşük katılarda elektriksel iletkenlik kazandıran karbon siyahının karakteristikleridir. Karbon birikimleri arasındaki mesafe bazı kritik mesafelerden daha az olduğunda , elektronlar polimer bariyerini aşabilirler ve yüksek iletkenlik oluşur (Polley ve Boonstra, 1957). Karbon birikimlerin boyutu ve şekli ve birikim başına düşen parçacıkların sayısı karbon siyahının yapısını tanımlar. Özel bir yükleme altında yüksek elektriksel iletkenliğe ulaşmak için karbon siyahı büyük yüzey alanına, yüksek yapıya ve düşük uçucu içeriğine sahip olmalıdır.

5.2.1. Karbon siyahı katkılı tek polimer blendler

Yüksek elektriksel iletkenlik, iletken katkı parçacıklarının kritik bir yoğunluğunda sürekli iletim yolu oluştuğunda elde edilir. Bu yoğunluğa percolation(süzme) eşik değeri denir. Genelde, karbon siyahı katkılı plastiklerin percolation yoğunluğu, polimer ve karbon siyahı arasındaki etkileşimle ve ayrıca kristallik ve polimerin erime viskozitesi ile tanımlanır. Percolation eşik değeri ise katkı-katkı ve katkı-polimer etkileşimleri arasındaki denge ile tanımlanır.

Amorf polimerlerde iletken parçacıklar polimer içine düzgün bir şekilde dağılırlar ve percolation eşik değerine varıldığında yüksek elektriksel iletkenlik sağlanır. Kristalin polimerlerde ise, iletken katkı parçacıkları kristalleşme sırasında kristalin bölgelerden çıkar ve amorf bölgede yoğunlaşır.

Molekül ağırlığındaki artış, percolation yoğunluğundaki artışa neden olur. Çünkü, yüksek moleküler ağırlığına sahip polimerlerde karbon siyahının yayılımı çok zordur ve iletken ağıın şekillenışı yavaş olur. Eğer polimer malzeme plastikleştirici katılarak hazırlanmışsa, böyle bir sistemin elektriksel iletkenliği yüksek ve percolation yoğunluğu düşük olacaktır.

5.2.2. İletim mekanizmaları

Katkısız plastikler yalıtkan malzemelerdir. Eğer elektriksel olarak iletken katkılar kritik bir yoğunluğun üzerinde iletken olmayan bir polimere gelişigüzel dağılırsa, oluşan kompozit iletken hale gelir. Bu aşamada bir elektron, katkıların oluşturduğu düzensiz ağda hareket edebilir.

Elektron ya da yük taşıma işlemlerini içeren birkaç mekanizma vardır. Bu mekanizmalar percolation teorisini, kuantum mekaniksel tünelleme (potansiyel bariyer) ve termal genişleme (sıcaklık etkisi) olaylarını içerir. Son iki mekanizma genellikle birlikte düşünülür çünkü sıcaklık bir iç enerji oluşturur. Diğer tarafta, sıcaklık artarken plastik malzeme iletken parçacıklardan daha fazla genişleyecektir, bu da iletken katkılar arasındaki mesafeyi artıracaktır. Böylece potansiyel bariyer (aralık) artar ve beraberinde özdirenç artar. Diğer bir tarafta, uygulanan yüksek elektrik alan elektronları uyaracaktır ve yüksek kinetik ve potansiyel enerji seviyesi korunacaktır. Bu durum elektronların boşluktan “tünelleme yapmasına” ya da “atlamasına” olanak sağlar. Tünelleme özellikle düşük sıcaklıklarda önemlidir. Tünelleme durumunda özdirenç, sıcaklık ve gerilimin bir fonksiyonudur.

Percolation modelleri 1970’lerden beri gelişmektedir. Karbon siyahlı blendlere en çok uygulanabilen modeller istatistiksel ve termodinamik percolation modelleridir. İstatistiksel percolation modelleri genellikle bilgisayar simülasyonu kullanır.

İletken parçacıklar arasındaki temas için ortalama sayı kavramı Aharoni ve Janzen tarafından bulunmuştur. Aharoni temas sayısının birden ikiye artmasıyla percolation un oluştuğunu düşünmüştür. Zallen ve Kirkpatrick'in hesaplamalarına dayanarak ortalama temas sayısı için 1.5 kullanmıştır ve aşağıdaki denklemi türetmiştir:

$$V_c = \frac{1}{1 + 0.67z\rho\varepsilon} \quad (5.1)$$

V_c : percolationdaki hacim kesri

z : koordinasyon sayısı

ρ : katkı parçacıklarının yoğunluğu

ε : katkı parçacıklarının gözenekli öz hacmi

Farklı yapı seviyelerindeki karbon siyahı için yukarıdaki denklem kullanılarak gözenek hacim kavramı genişletilirse, yukarıdaki denklem;

$$V_c = \frac{1}{1 + 4\rho v} \quad (5.2)$$

şeklinde değiştirilir. Burada v , cm^3/g daki DBP (dibütil palat) değeridir.

Percolation kavramı kullanılarak, percolation eşik değerinin üzerindeki elektriksel iletkenliğin bağlantısı kurulabilir:

$$\sigma = \sigma_0 (V - V_c)^s \quad (5.3)$$

σ : polimer karışımının iletkenliği

σ_0 : katkı parçacıklarının iletkenliği

V : katkıların hacim kesri

V_c : percolation yoğunluğunun hacmi

s : bir sabit

1980'lerde arařtırmacılar, polimerlerin kimyasal yapısının percolation yoğunluęuna baęlılıęını açıklamak dūřuncesiyle termodinamięi ele aldılar. Bu modeller, arayūzeysel etkileřimleri ve faz ayırım iřlemi olarak dūřūnūlen percolation olayının ōneminin vurgular. Sumita ve çalıřma arkadařlarının modeli karbon siyahı-polimer bileřiminin arasındaki arayūzeysel enerjiye dayanır. Arayūzeydeki fazla enerji, g^* , polimerin cinsinden baęımsız evrensel bir deęere ulařırsa, karbon siyahı parçacıkları kompozitte aęları oluřturmaya bařlayacaktır.

g^* kavramı kullanılarak, farklı polimerlerde farklı hacimli percolation yoğunluklarını açıklamak mūmkūndūr. Eęer arayūzeysel enerji dūřūkse hacim percolation yoğunluęu yūksək olacaktır. Dięer taraftan, g^* 'nın būyūk deęerleri karbon siyahının aę yapma iřlemini kolaylařtıracaktır ve percolation yoğunluęu dūřūk olacaktır. Bu model için son denklem:

$$\frac{1-V_c}{V_c} = \frac{3}{g^* R} \left\{ [\gamma_{CB} + \gamma_P - 2(\gamma_{CB}\gamma_P)^{0.5}] \times \left(1 - \exp\left(\frac{-ct}{\eta}\right) \right) + K_0 \exp\left(\frac{-ct}{\eta}\right) \right\} \quad (5.4)$$

dır.

V_c : percolation yoğunluğunun hacmi

γ_P : polimerin yūzey gerilimi

γ_{CB} : karbon siyahı parçacıklarının yūzey gerilimi

g^* : aę řekilleniliřinin bařlaması için evrensel arayūzeysel artan (fazla) serbest enerji

K_0 : karıřım iřleminin bařlamasındaki arayūzeysel serbest enerji

c : evrensen arayūzey serbest enerjinin çıkması için bir sabit

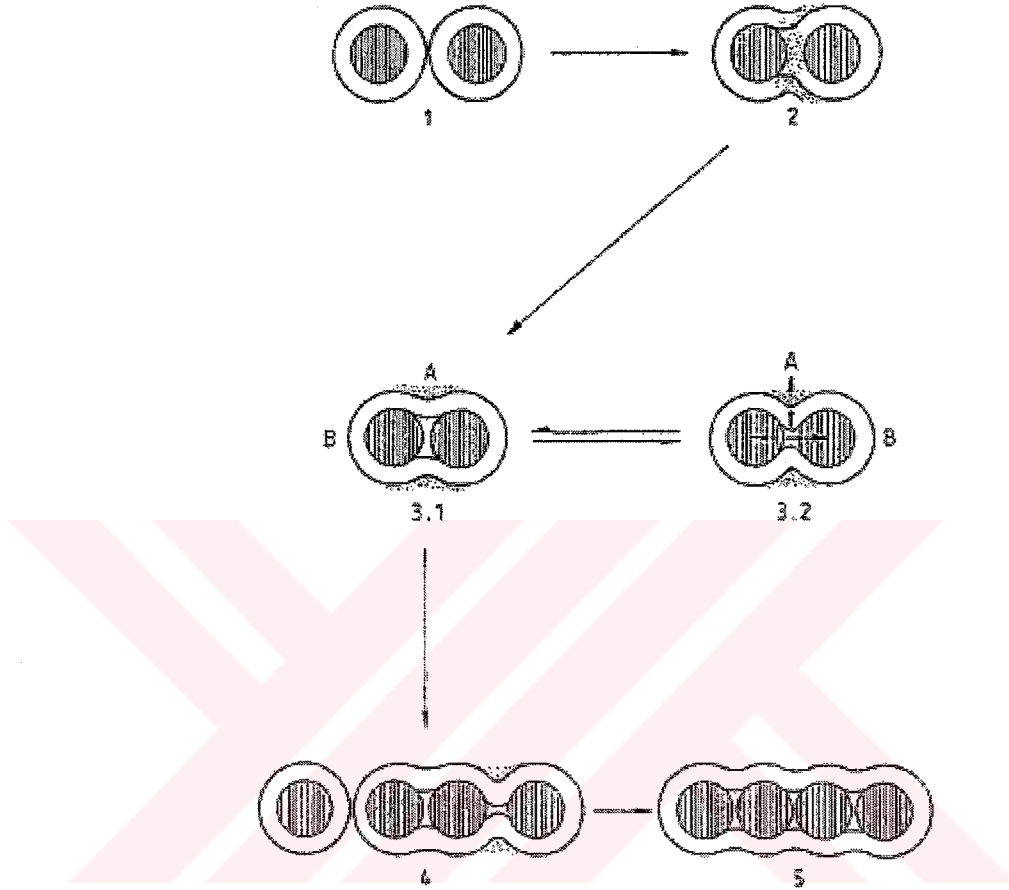
t : iki bileşimin karışma zamanı

η : karışım işlemi sırasında polimerin viskozitesi

R : karbon siyahı parçacıklarının apı

Wessling ve çalışma arkadaşları başka yeni bir model geliştirdiler, "percolation mekanizması için dinamik arayūzey modeli". Bu mekanizma şekil 5.4'te gōsterilmiřtir. Bu modelde parçacıklar kritik bir hacim yoğunluğunun altında eřit ve

istatiksels olarak dağılmışlardır. Her bir karbon parçacığı izole edilmiş ve etrafı polimerle kaplanmıştır.



Şekil 5. 4 Wessling'in varsayımlarına göre polimer/karbon siyahı karışımının iletim gösterimi (Huang,2002).

Percolation noktasının altındaki bir yoğunlukta, bütün karbon parçacıkları polimere dağılırlar. Daha fazla parçacık yüklemesi yapıldığında basınç kuvveti polimerde ekstra karbon parçacıklarını sıkıştıracaktır, kısmi olarak yok etmek için bazı karbon siyahı parçacıklarının adsorbsiyon yüzeyine izin verecektir ve parçacıklar birbirlerine doğru hareket etmeye başlayacaklardır. Kritik bir noktada, ki bu nokta polimer ve katkı arasındaki arayüzeysel enerji ile tanımlanır; ayrılmış faz, özel yapıyla dallanmış uzatılmış zincir oluşturmak için topaklanır. Bu elektriksel bir kontak oluşturacaktır.

5.2.3. Polimer blendlerde karbon siyahı

Elektriksel iletkenlik oluşturmak, yüksek yoğunluklu karbon siyahının kullanımını gerektirir, karbon siyahı eklenmesi erime viskozitesini artırır ve polimerlerin mekaniksel özelliklerini azaltır. Son zamanlarda kompozitlerdeki iletken katkıların miktarını düşürmek için çokfazlı polimerler kullanılmaktadır. Fazlar arasındaki karbon siyahının düzensiz dağılımı plastik endüstrisinde gözlenmiştir. İkili blendler düşünüldüğünde, percolation eşik değeri faz morfolojisine ve polimer blendteki karbon siyahının dağılımına bağlıdır. Elektriksel iletimi sağlayan iki çeşit dağılım vardır. Biri baskın olarak sürekli bir fazda dağılır; diğer durum ara yüzeyde tercihli olarak yerleşir. Karbon siyahı tercihli olarak faza yerleştiğinde, yoğunluğu bulunduğu fazda percolation seviyesine ulaştıktan sonra faz iletken hale gelir. Karbon siyahı zengin fazın hacim kesri arttığında, faz sürekli yapıya geçer ve iki polimerin karışımı iletken hale gelir. Buna katlı percolation denir. Kristalin polimerlerde kritik percolation seviyesinin azalması ,çok fazlı sistemin bir sonucudur. Bu durumda kristalin bölgeler ya çok az karbon siyahı içerirler ya da hiç içermezler. Amorf bölge sürekli bölgeyse, iletkenliğe en düşük karbon siyahı yoğunluğunda ulaşılır.

İkili blendlerdeki karbon siyahının dağılımı , tercihli fazda karbon siyahının yoğunluğuna bağlıdır. Yoğunluk artırıldığında, karbon siyahının ilk olarak tercihli fazda yerleştiği gözlenmiştir. Karbon siyahı percolation seviyesine ulaştıktan sonra, eklenen fazla karbon siyahı ara yüzeye ya da diğer faza yerleşecektir. Bunun nedeni, percolation tercihli fazda oluştuğunda, karbon siyahı parçacıkları birbirleriyle temas halinde olacaktır ve enerji değişimi yeni karbon siyahı parçacıkları için tercihli bölgeye girmekten çok ara yüzeye yerleşmesi için uygundur.

BÖLÜM 6 DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. PVDF Homopolimeri ve PVDF-HFP Kopolimeri ile Yapılan Bazı Deneysel Çalışmalar

6.1.1. Florinleştirilmiş karbon siyahı katkı PVDF kompozitlerin elektriksel karakteristikleri

(Guozhang Wu, Cheng Zhang, Tadashi Miura, Shigeo Asai, Masao Sumita, 2000)

Florinleştirilmiş karbon siyahı katkı polivinilidinflorid (PVDF) kompozitlerin dağılıma ve elektriksel özellikleri, florin içeriğinin bir fonksiyonu olarak çalışılmış. Florin içeriğinin artmasıyla karbon parçacıklarının büyük kümeler şeklinde birbirlerine yaklaştıkları bulunmuştur. Öz direnç ölçümlerinin sıcaklığa bağlılığı, florinleştirilmiş karbon siyahı katkı PVDF kompozitlerin yüksek PTC şiddetine ve düşük NTC etkisine sahip olduğu gösterilmiştir. Bu olay, florinleştirilmiş karbon ve polimer arasındaki termodinamik etkileşimde tartışılmış ve dielektrik davranış bu çalışmada araştırılmıştır.

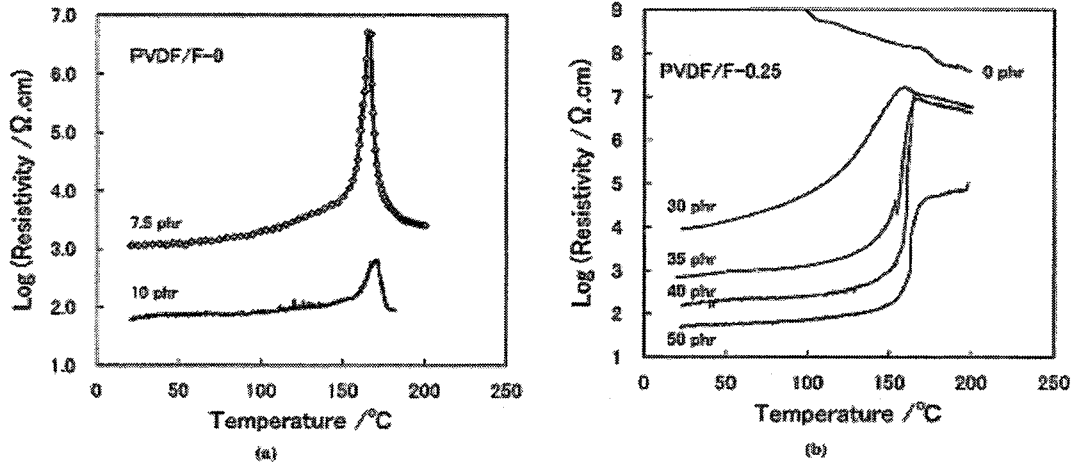
Bu çalışmanın amacı, katkı polimer kompozitlerin elektriksel özellikleri ve karbon siyahının dağılımına florin içeriğinin etkisinin açıklanmasıdır. PVDF, hem ilginç elektriksel karakteristikleri hem de florinleştirilmiş karbon siyahına (FCB) olan yüksek afinite potansiyelinden dolayı ana polimer malzeme olarak seçilmiştir.

Deneyde 0, 0.10, 0.14, ve 0.25 F/C atomik orana sahip dört çeşit FCB iletken katkı olarak kullanılmıştır. Karışımdan önce karbon parçacıkları ve PVDF, vakum altında 80 °C 'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Sonra 220 °C'de 15dk boyunca iki yuvarlak mil kullanılarak birlikte karıştırılmıştır. 20Mpa basınç altında 10dk boyunca 220 °C 'de karıştırılan karışımdan 1.0 mm kalınlığındaki parçalar sıkıştırılma-

kalıplama yöntemiyle elde edilmiştir. Elektriksel ölçümler için gümüş elektrotlar kullanılmıştır.

Bu çalışmada, 400 °C'de iletken karbon siyahının doğrudan florinleştirilmesinden elde edilen FCB tozları kullanılmıştır. F/C atomik oranının artması, yüzey alanındaki küçülme dışında parçacık boyutunu, DBP adsorbsiyon sayısını ve kristalite kalınlığını değiştirmemiştir. Bu da bize karbon siyahının FCB'de ilk yapısal özelliklerini koruduğunu gösterir. Kullanılan FCB katkısının türüne göre polimerin yapısı büyük ölçüde değişir. DSC çalışması, karbon yüzeyinde florin içeriğinin artmasıyla erime sıcaklığında (168 °C civarında) ve kristalin derecesinde bir değişim olmadığını göstermiştir. Katkı dağılımının, kompozitlerin elektriksel özelliklerinde önemli rol oynadığı düşünülmüştür. Genellikle polimer matrisindeki katkıların dağılımı, uygun işlem koşulları altında parçacık-parçacık ve parçacık-polimer etkileşimleri arasındaki mücadele ile tanımlanmak zorunda olduğu belirtilmiştir.

PVDF/F-0 ve PVDF/F-0.25 için öz direncin sıcaklığa bağlılığı Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Karışımların her ikisi de 168 °C civarında önemli pozitif sıcaklık katsayı (PTC) direnç etkisine sahip olduğu görülmüştür. Büyük PTC hariç, karbon siyahı katkılı bütün yarı iletken kompozitler için tipik bir özellik olduğu ve kristalin erimesinden dolayı iletken yolların termal bozulumuna dayandırıldığı söylenmiştir. Genellikle, güçlü negatif sıcaklık katsayı (NTC) direnç etkisi, PTC geçişinin üzerindeki sıcaklıklarda gözlenir. Bu, erimiş matris içinde karbon parçacıklarının yüksek mobilitesine bağlanmış ve böylece iletken ağlar yeniden kurulmuştur. NTC etkisinin karbon siyahının florinleştirilmesiyle azaltıldığını bulunmuştur.



Şekil 6. 1 (a) PVDF/F-0 ve (b) PVDF/F-0.25 için farklı katkı yoğunluklu özdirencin sıcaklığa bağlılığı (Wu ve diğ., 2000).

6.1.2. PZT/PVDF-HFP kompozitte piroelektrik aktivite çalışması

(Luiz Francisco Malmonge; Jose Antonio Malmonge; Walter Katsumi Sakamoto,2002)

Toz haline PZT ve PVDF-HFP kullanılarak piezo ve piro elektrik, esnek malzemeler elde edilmiştir. Piro elektrik ve piezo elektrik boyuna katsayılar (d_{33}) ölçülmüştür. Geniş frekans aralığında kompleks permitivite analizi, PZT seramiğinin dielektriğiyle kıyaslandığında kompozit, düşük dielektrik özellik göstermiştir.

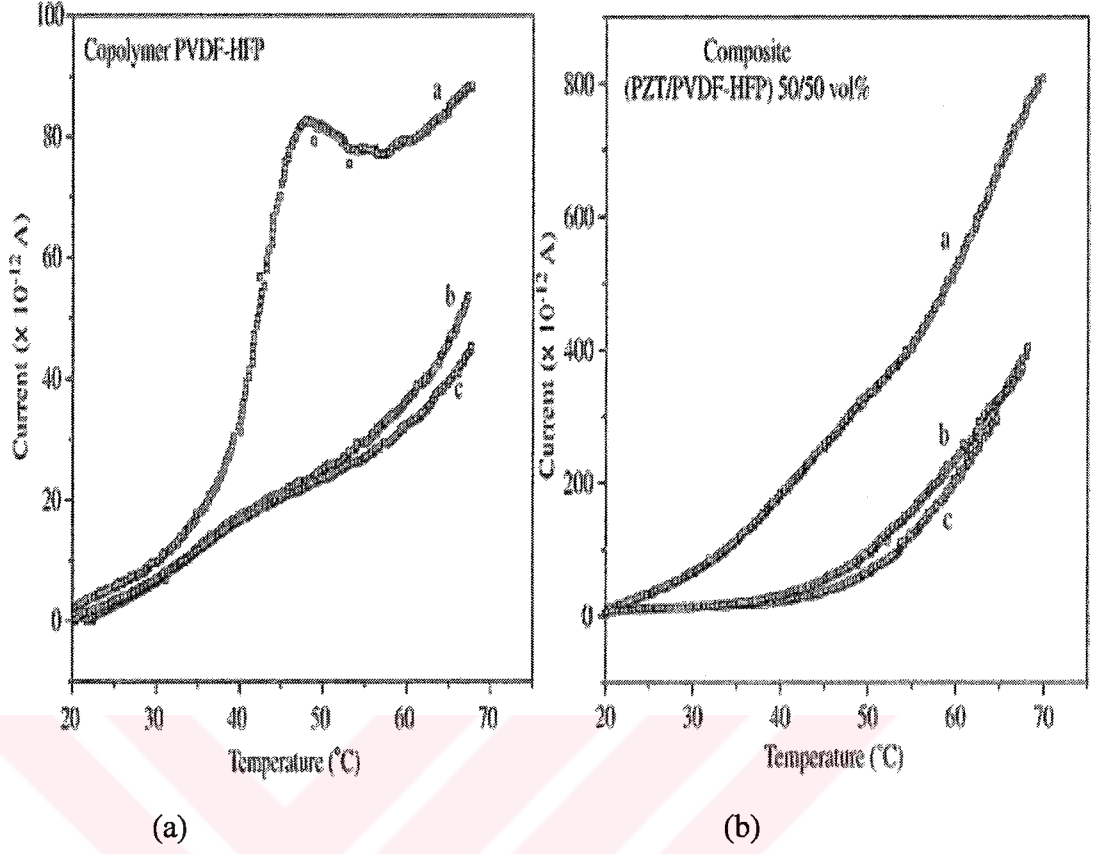
Ferroelektrik etkinin keşfi ve uygulamaları, özel uygulamalar için en iyi özelliklere sahip yeni malzemelerin daha çok araştırılmasıyla, malzeme bilimine bir süreç getirmiştir. Araştırmacılar, başta polivinilidiflorid'i (PVDF) olmak üzere, ağır ve katı seramiklerden farklı olan ferroelektrik polimerleri bulmuşlardır.

Yeni malzemeler için sürekli araştırma ve işlemlerin yapılması heterojen malzemelerin çalışmasına öncülük etmiştir. Bunun üzerine PVDF 'in kopolimerleri ve kompozitleri hedef malzemeler olmuşlardır. Bu makale, PZT ve PVDF-HFP karışımıyla hazırlanan seramik/kopolimer kompozitin elektrokimyasal karakterizasyondan elde edilen sonuçları göstermiştir.

PZT/PVDF-HFP kompoziti hacimce %50/50 oranında seramik tozu ve toz şeklindeki kopolimerin karışmasıyla hazırlanmıştır. Karışım 180 °C 'de ve 15 Mpa basınç altında preslenmiş ve kompozit filmler 100µm kalınlığında elde edilmiştir. Elektriksel ölçümler için alüminyum elektrotlar (1 cm çapında) kullanılmıştır. Örnekler 90 °C 'de 1 saat boyunca 20MV/m elektrik alan uygulanarak kutuplandırılmıştır.

ϵ' , 0.5 – 10⁶ Hz frekans aralığında deneysel olarak elde edilirken ϵ'' , 10⁻⁵ – 10⁶ Hz frekans aralığında elde edilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi kompozitin permitivitesinin imajiner kısmının, polimer fazından daha baskın olduğu belirtilmiştir. Düşük frekans aralıklarında, iyonik iletim katkısı ve düşük frekans dağılımının (LFD) her ikisi de gözlenmiştir. Jonscher'a göre, bir çok polimer benzer davranış gösterir. PZT/PVDF-HFP kompoziti için 3 x 10⁻⁴ Hz civarında bir pik görülmüş ve bu pikin iyonik iletkenlikle örtüştüğü belirtilmiştir. Bu pikin kopolimer tek olduğunda daha belirgin olduğu söylenmiştir.

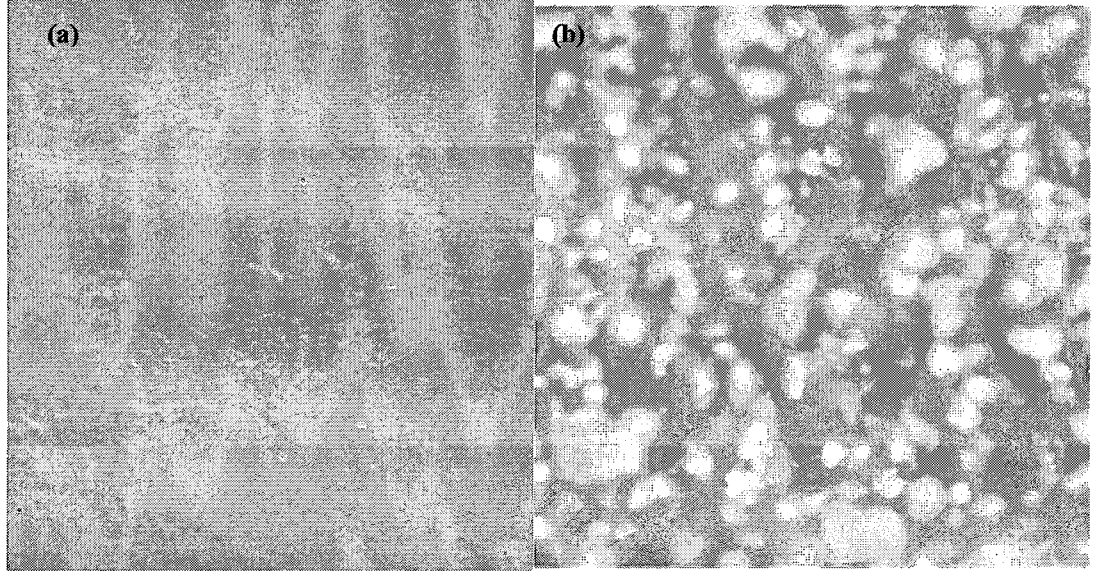
Şekil 6.2., sırasıyla PVDF-HFP kopolimeri ve PZT/PVDF-HFP kompozitindeki termal olarak boşalma akımını ve piroelektrik akımı göstermektedir. Birinci ölçüm (tarama) ters çevrilemez bir akım sağlamış, sonuç olarak bu bir sonraki taramalarda akımı düşürmüştür. İkinci TSDC taraması, bazı yükler ilk ısıtmada kayboluyormuş gibi akımda azalma göstermiştir. Üçüncü ısıtma ise akımda önemli bir azalma göstermemiş, böylece örnekte ters çevrilebilen bir piroelektrik akım görülmüştür.



Şekil 6. 2 (a) PVDF-HFP ve (b) PZT/PVDF-HFP kopolimerlerine ait akım-sıcaklık grafikleri (Malmonge ve diğ.,2002).

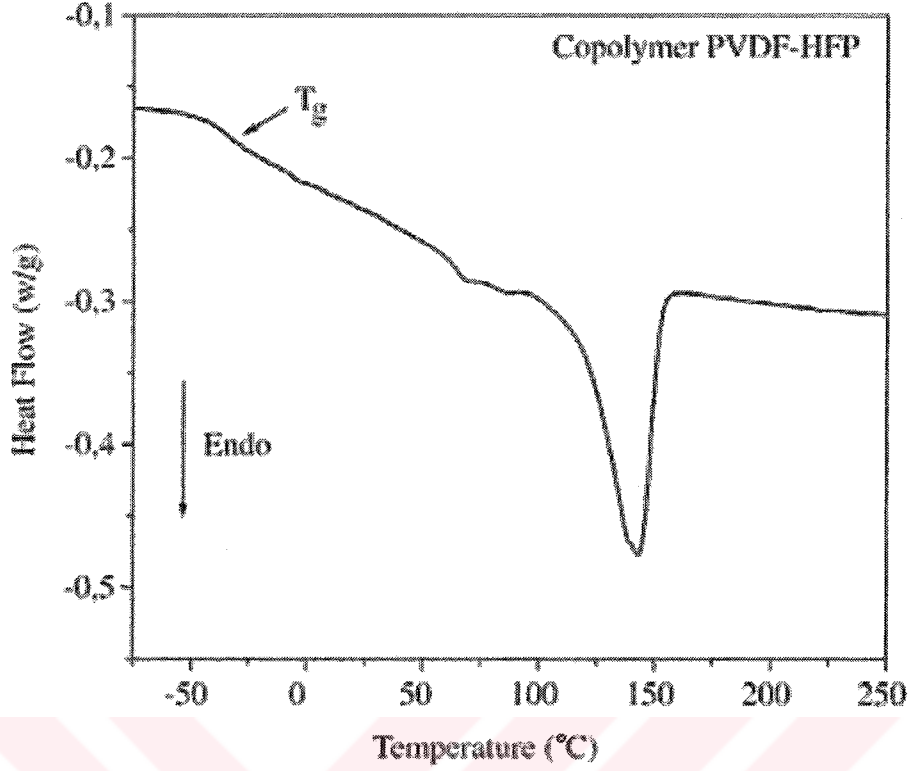
Seramikleri kutuplamak zor olmasına rağmen, polimer faza uygulanan elektrik alanının azalmasından dolayı kopolimer ile kıyaslandığında, PZT/PVDF-HFP' de çok iyi piezo ve piyroelektrik aktivite elde edilmiştir.

PVDF-HFP kopolimerinin mikro grafiğine bakıldığında PVDF 'ten farklı olarak çok kapalı ve tanımlanamayan bir morfolojiye sahip olduğu ifade edilmiştir. PZT/PVDF-HFP 'nin mikrografisinde PZT granüllerinin matris içinde homojen olarak dağıldığı görülmüştür.



Şekil 6.3 (a) PVDF-HFP kopolimerinin ve (b) PZT/PVDF-HFP kompozitinin SEM görüntüsü (Malmonge ve diğ.,2002).

Şekil 6.4'te, kopolimerin DSC grafiği gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, PVDF-HFP kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -35 °C civarında ve erime sıcaklığı (T_m) 143 °C civarındadır. 50 °C yakınlarında bir faz geçişinin olduğu DSC ölçümlerinde görülmektedir ki bu dielektrik ve TSDC ölçümlerinde de gözlenmiştir.



Şekil 6. 4 PVDF-HFP kopolimer filmin DSC termogramı (Malmonge ve diğ.,2002).

6.1.3. P(VDF-HFP)/PVDF-(PC+DEC)-LiClO₄ polimer jel elektrolitlerde iyonik iletim

(D. Saikia, A. Kumar, 2004)

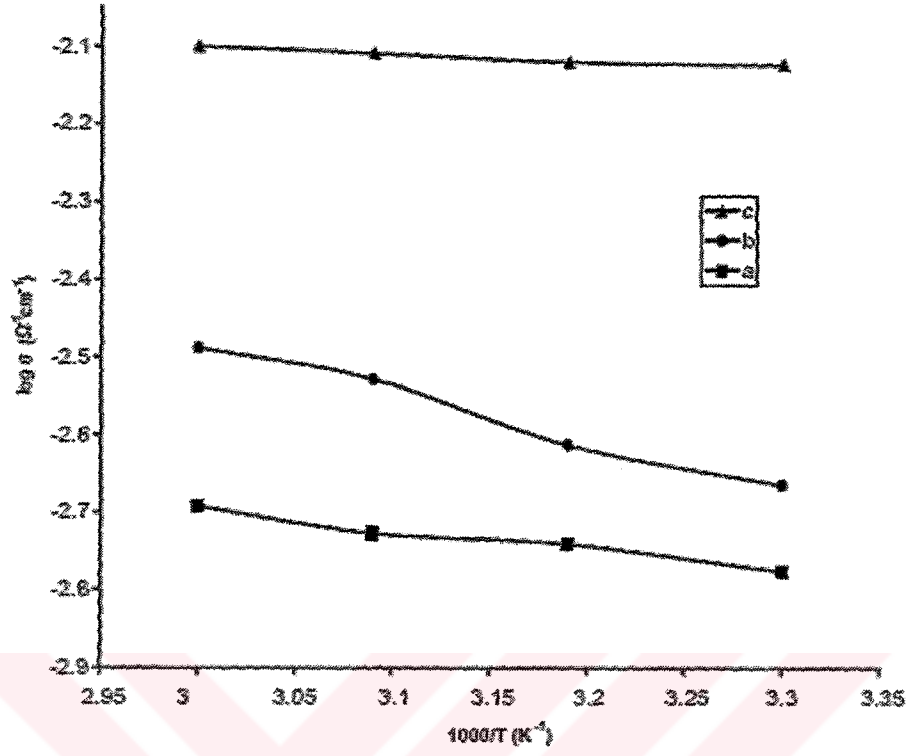
PVDF-HFP kopolimeri, PVDF polimeri, plastikleştirici olarak PC+DEC ve tuz olarak LiClO₄ 'dan oluşan polimer jel elektrolitler, çeşitli plastikleştirici ve tuz oranlarında sentezlenerek elde edilmişlerdir. Kompleks empedans spektroskopisi, P(VDF-HFP)-(PC+DEC)-LiClO₄ ve PVDF-(PC+DEC)-LiClO₄ elektrolit sistemlerinde iyonik iletkenliğin araştırılması için kullanılmıştır. P(VDF-HFP) elektrolitleri PVDF tabanlı elektrolitlerle karşılaştırıldığında yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek taşıma sayısı göstermiş ki bu da P (VDF-HFP) sistemlerindeki amorfluk derecesinin yüksek olmasına dayandırılmıştır.

Polimerlerin hazırlanmasında kullandıkları yeni sistemde, polimer matris plastikleştirilmiş ya da jel polimer elektrolit olması için plastikleştirici içinde şişirilmiştir. Bu şekilde jelleştirilmiş polimer elektrolitler için kullanılan temel (ana)

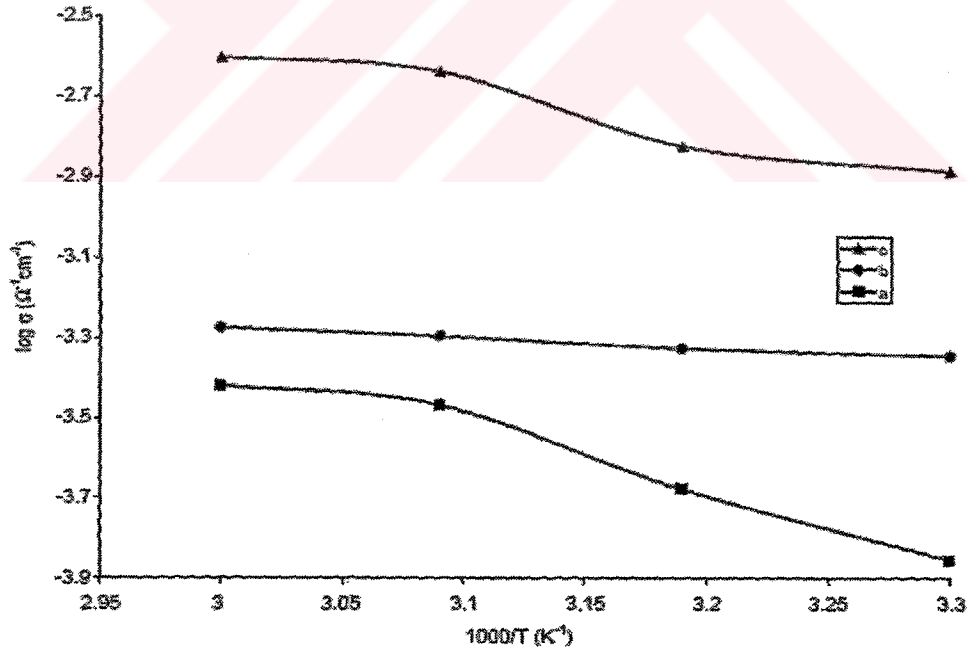
polimerle birlikte PVDF (polivinilidinflorid), PMMA (polimetilmetakralat), PVC (polivinilklorid) ve PAN (poliakrilonitril) kullanılmıştır. Diğer polimer elektrolitlerle karşılaştırıldığında, bu plastikleştirilmiş veya jelleştirilmiş polimer elektrolitlerin oda sıcaklığında 10^{-3} S/cm mertebelerinde en yüksek iyonik iletkenliğe sahip oldukları ve bu lityum ve lityum-iyon batarya uygulamaları için yararlı olduğu belirtilmiştir.

P(VDF-HFP) ve PVDF tabanlı jel polimer elektrolitler için iyonik iletkenlik $\sigma = d/(R_b r^2 \pi)$ 'den hesaplanmıştır. d örnek kalınlığı ve r örneğin yarıçapıdır. R_b ise kompleks empedans ölçümlerinden elde edilen jel elektrolitin bulk direncidir.

Şekil.6.5'te sırasıyla P(VDF-HFP) ve PVDF tabanlı jel polimer elektrolitlerin ters sıcaklığa karşı iletkenlik grafiklerini gösterilmiştir. Polimer elektrolitlerin her ikisindeki iyonik iletkenlik, viskoz matris içinde taşıma özelliklerini tanımlayan VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) ilişkisine uymuştur. Bu ilişki, iyonların plastikleştirici içinden zengin faza (iletken ortam ve tuz içerir) doğru hareket ettiğini desteklemiştir.



(a)



(b)

Şekil 6.5 (a) (PVDF-HFP)-(PC+DEC)-LiClO₄ ve (b) PVDF-(PC+DEC)-LiClO₄ polimerlerine ait iyonik iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı (D. Saikia ve A. Kumar, 2004).

Farklı plastikleştirici-tuz yoğunluğuna sahip PVDF tabanlı polimer jel elektrolitler için oda sıcaklığındaki maksimum iletkenliğin 1.3×10^{-3} S/cm olduğu ve bu değerin aynı plastikleştirici-tuz yoğunluğuna sahip P(VDF-HFP) sisteminkinden düşük olduğu belirtilmiştir. P(VDF-HFP)'deki yüksek iletkenlik, polimer zincirinde VDF monomerleriyle gelişi güzel karışan HFP monomerlerindeki CF_3 pendant grubunun, sterik bir engel oluşturmasından dolayı yüksek derecede amorf olan yapısına bağlanmıştır. Yüksek amorflik Li^+ iyonlarının serbest hareketini sağlar bu da yüksek iletkenlik oluşturmuştur. PVDF ise yüksek derece kristalin olduğu için Li^+ iyonlarının serbest hareket edemediği, bundan dolayı iletkenliğin düşük değerlerde olduğu belirtilmiştir.

Genelde PVDF kristalindir ve karakteristik piklerini $2\theta = 18.2, 20, 26.6,$ ve 38 de gosterir. P(VDF-HFP) rnekleri için $2\theta = 18.4, 20$ ve 26.6 da  pik bulunmuştur. Bunlar kristalin PVDF 'nin $(100)+(020), (110)$ ve (021) kırılmalarına karşılıklı gelmiştir. Jel polimer elektrolitlerin kristalliklerinin PC+DEC ve $LiClO_4$ eklenmesiyle önemli derecede azaldığı gozlenmiştir. P(VDF-HFP) tabanlı elektrolitlerin PVDF tabanlı elektrolitlerden daha amorf olduğu gorlmuştur. PVDF tabanlı elektrolitlerle karşılaştırma yapıldığında, P(VDF-HFP) tabanlı elektrolitlerdeki yüksek derecede amorf luğun yüksek iletkenlik oluşturduğu ifade edilmiştir.

Saf PVDF ve PVDF tabanlı jel elektrolitlere ait DSC grafiklerinde 170 °C civarında bir endotermik pik gorlmuştur. Bu sıcaklık PVDF'in erime sıcaklığına karşılıklı gelmiştir. Elektrolit sistemlerde 126 °C yakınlarında bir endotermik pik gorlmuş; bu pik dietil karbonatın (DEC) kaynama noktası olarak tanımlanmıştır. Saf P(VDF-HFP) ile P(VDF-HFP) tabanlı elektrolit sistemlerinin DSC eğrilerinden 140 °C etrafında gorlen endotermik pikin P(VDF-HFP)'nin erime noktasına karşılıklı geldiği belirtilmiştir. P(VDF-HFP) tabanlı elektrolitlerde 120 ve 160 °C arasında geniş bir pik gorlmuştur. Bu geniş pik, DEC 'nin (126 °C) kaynama noktası ile P(VDF-HFP)'nin erime noktasının üst üste gelmesinden dolayı oluşmuştur. DSC Őekillerinden, sistemlerin her ikisinde de termal bir karasızlığın 80 °C civarında başladığı gorlmuştur. Boylese bu sistemlerin 80 °C'ye kadar çalışabildiği sonucuna varmışlardır.

6.2. Örneklerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan yarıiletken, karbon katkılı PVDF-HFP (FV313100) kopolimeri, Goodfellow Cambridge Limited'den tabakalar halinde temin edildi. Ayrıca, karbon katkısının elektriksel iletkenliğe nasıl bir katkı sağladığının araştırılması için katkısız (saf) PVDF-HFP (Aldrich) kopolimeri kullanıldı. Toz halinde satın alınan bu polimer, çözücü olarak seçilen tetrahidrofuran (THF) (Aldrich) içinde, homojen bir karışım elde etmek için 24 saat boyunca karıştırıldı. Çözelti, petri kabına döküldü ve çözücü buharlaşmaya kadar oda sıcaklığında bekletildi. Petri kabında şekillenen filminden, ölçümlerde kullanılmak üzere 6mm ve 10mm çaplı örnekler çıkarıldı.

Örneklerin her iki yüzeyi, elektrot yapmak için gümüş boya ile boyandı. Boyanan örnekler, içlerindeki nemin alınması ve çözücülerin buharlaştırılması için oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakıldı. Örnekler, daha sonra ölçüm hücresi içindeki örnek tutucu iletken elektrotlar arasına yerleştirildi(Şekil 6.6).



Şekil 6. 6 . Örnek tutucu.

Deneme amaçlı yapılan ön çalışmalar, örneklerin I-V karakteristiklerinin sıcaklığa, uygulanan gerilime ve örneğin hazırlanış biçimine bağlı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle örneklerin aynı koşullarda hazırlanmasına büyük önem gösterilmiştir.

Çalışmada kullanılan örneklerin isimleri ve hazırlanma koşulları Tablo 6.1' de gösterilmiştir.

Tablo 6. 1. Örneklerin isimleri ve hazırlanma koşulları.

Örneklerin İsimleri	Hazırlanma Koşulları
A	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B1	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B2	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B3	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B4	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B5	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B6	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B7	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B8	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B9	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B10	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
B11	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.

Tablo 6.1 (Devam) Örneklerin isimleri ve hazırlanma koşulları.

B12	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
C	Toz haldeki Saf PVDF-HFP örneğinin THF içinde karıştırılmasıyla elde edilen örnekten 10mm çapında kesilerek her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı.İçindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
D	PVDF tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandıktan sonra çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
E	Toz haldeki Saf PVDF-HFP örneğinin THF içinde karıştırılmasıyla elde edilen örnekten 10mm çapında kesilerek her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı.İçindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
F	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
G	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
H	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
I	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
J	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
K	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
L	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.

Tablo 6.1. (Devam) Örneklerin isimleri ve hazırlanma koşulları.

M	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 6mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
N	Toz haldeki Saf PVDF-HFP örneğinin THF içinde karıştırılmasıyla elde edilen örnekten 6mm çapında kesilerek her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. İçindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
T1	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi
T2	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi
T3	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi
T4	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi
T5	Karbon katkılı PVDF-HFP tabakasından 10mm çapında kesilen örneğin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Boya içindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi
T6	Toz haldeki Saf PVDF-HFP örneğinin THF içinde karıştırılmasıyla elde edilen örnekten 10mm çapında kesilerek her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. İçindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.
T7	Toz haldeki Saf PVDF-HFP örneğinin THF içinde karıştırılmasıyla elde edilen örnekten 10mm çapında kesilerek her iki yüzeyi gümüş boya ile boyandı. İçindeki çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi.

A Örneği için yapılan I-V ölçümleri, malzemenin gördüğü ön ısıtma işleminin ve gerilimin malzemenin yapısını etkilediğini göstermiştir. Dolayısıyla ölçümlerin sabit sıcaklık ve sabit elektrik alan altında yapılmasına karar verilmiştir. Bundan dolayı bu

kadar çok örnek hazırlama ihtiyacı duyulmuştur. Bu konu ile daha ayrıntılı açıklama “Sonuçlar” bölümünde verilecektir.

Örnekler, içlerindeki nemin ve kirliliğin en aza indirilmesi için 12 saat boyunca ölçüm hücresinde vakum altında tutuldu (Şekil 6.7).



Şekil 6. 7. Ölçüm hücresi.

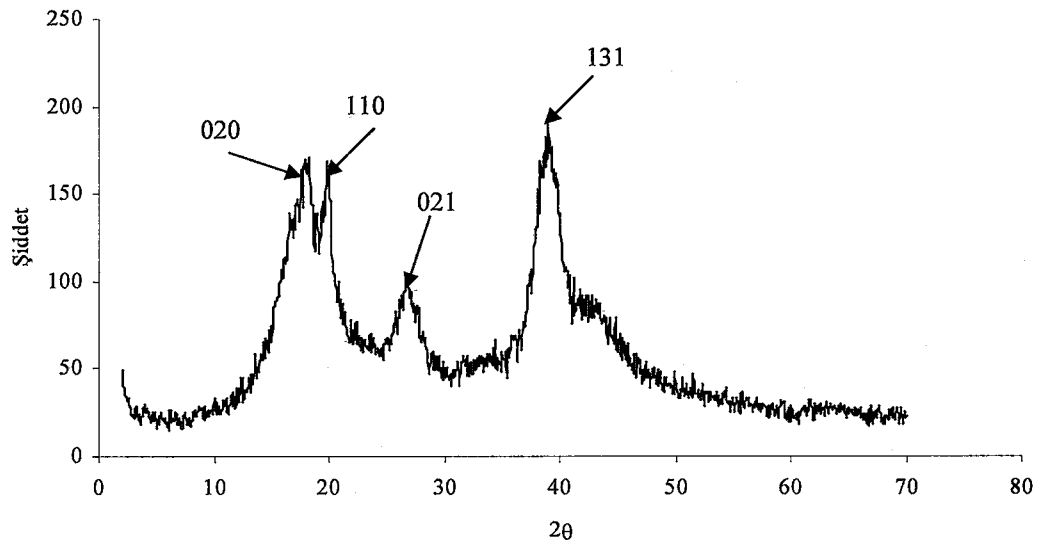
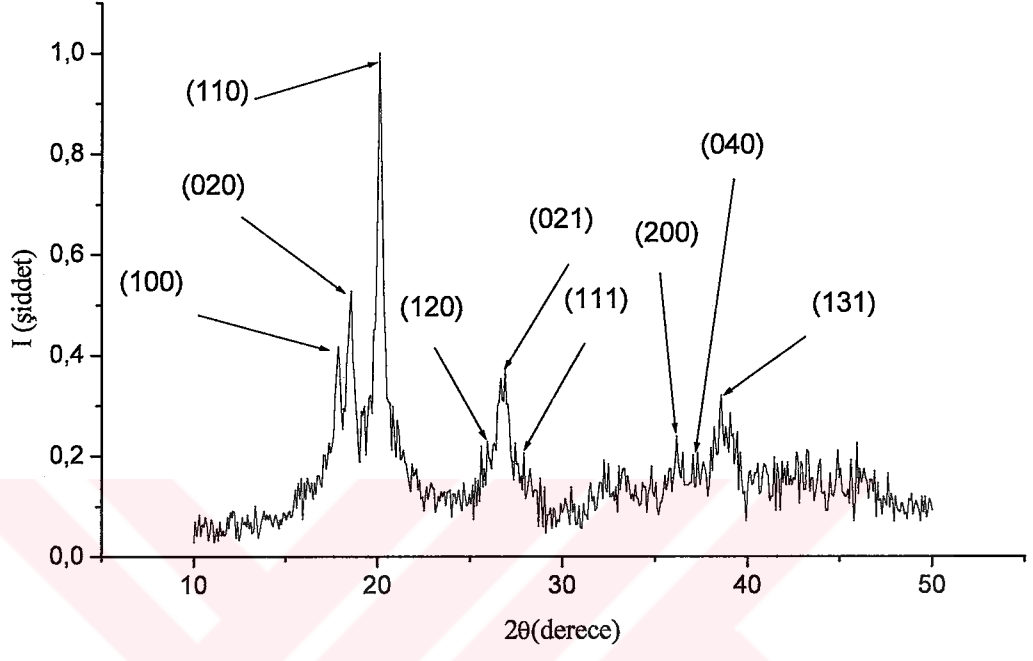
Sıcaklığa bağlı olarak ölçüm almak için bir sıcaklık kontrolü kullanıldı. Ölçümler oda sıcaklığından itibaren 10’ar derece aralıklarla 100 °C ‘ye kadar yapıldı.

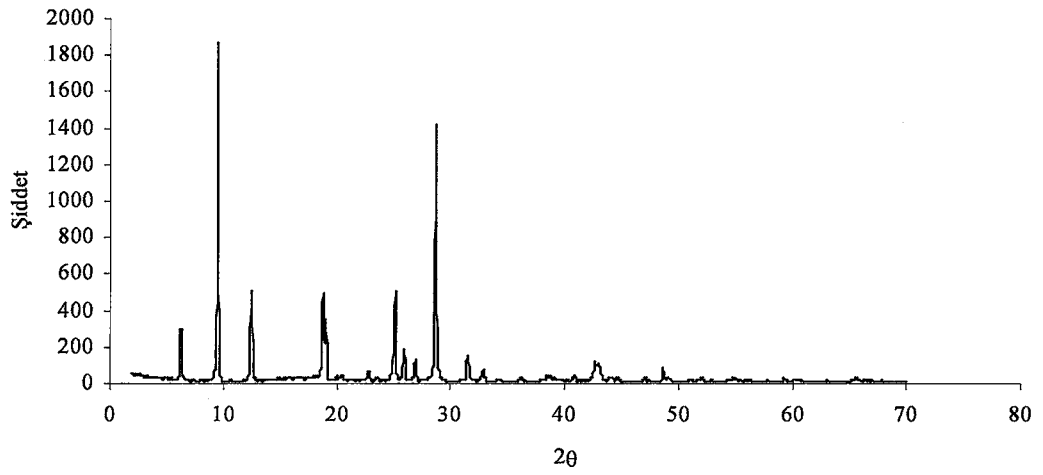
6.4 Örneklerin Karakterizasyonu

6.4.1. X-ışını kırınım incelemeleri

Polimerlerin morfolojilerini bilmemiz, bize onların elektriksel iletkenliği hakkında daha detaylı yorum yapmamızı sağlar. Özellikle kristallik ve amorflik dereceleri, polimerlerin elektriksel ve mekaniksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Saf PVDF,

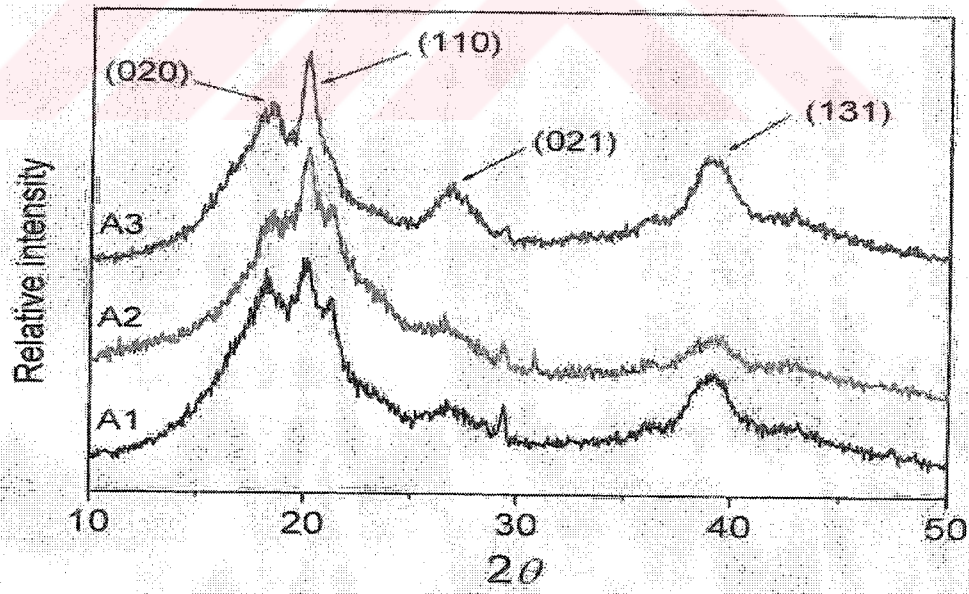
Saf PVDF-HFP ve karbon katkılı PVDF-HFP için elde edilen kırınım desenleri Şekil 6.8'de gösterilmiştir.



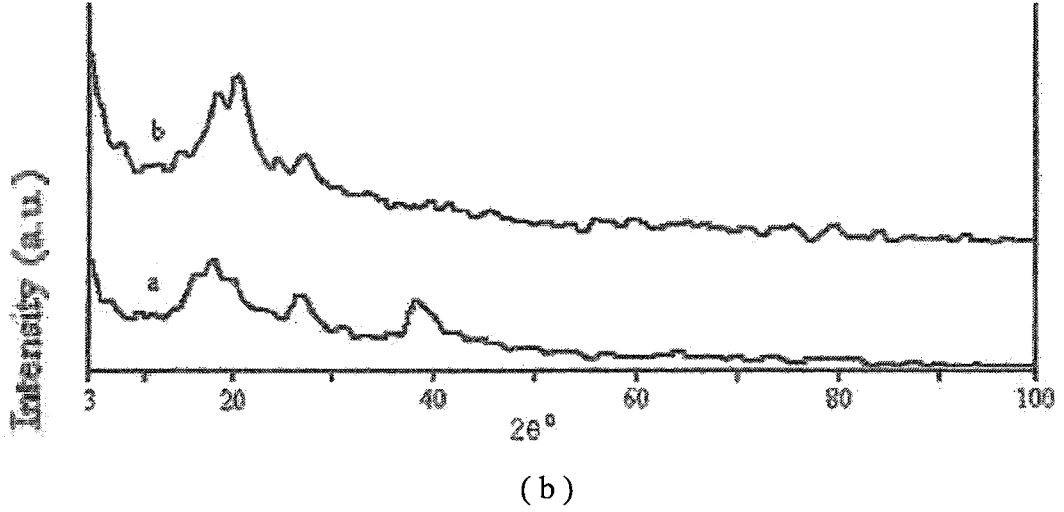


(c)

Şekil 6. 8. (a) Saf PVDF (Özkazanç, 2005), (b) Saf PVDF-HFP (GYTE,2005) ve (c) Karbon katkılı PVDF-HFP (GYTE,2005) örneklerine ait X-ışını kırınım desenleri.



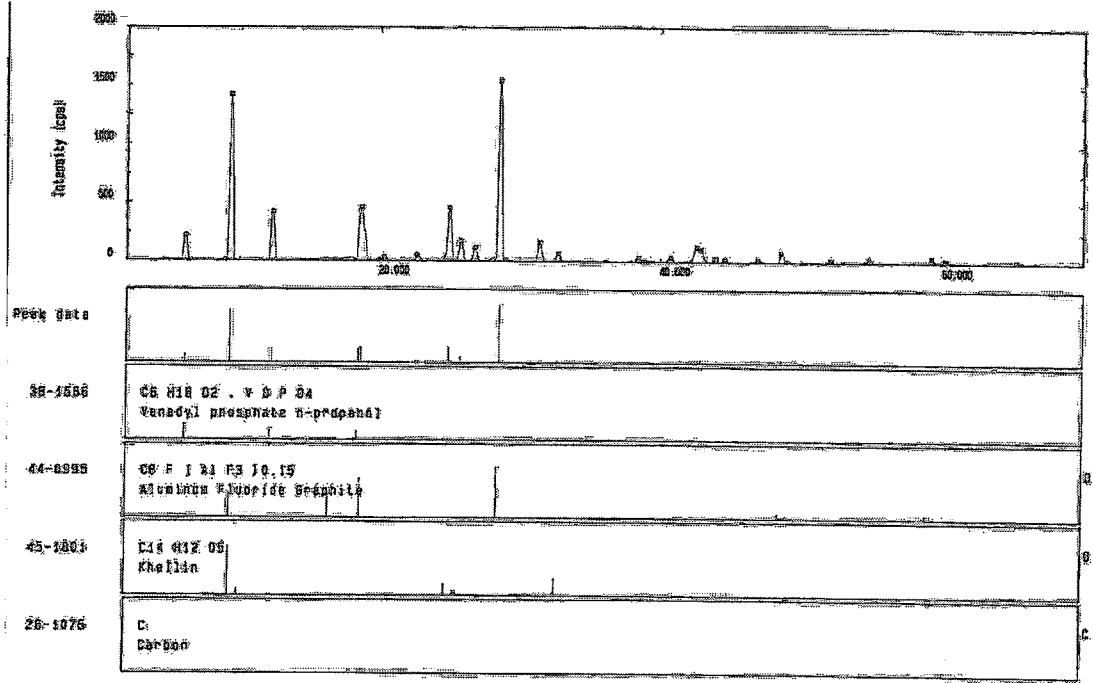
(a)



Şekil 6. 9 PVDF-HFP'ye ait (a) (Chen, 2002) ve (b) (Saikia ve Kumar, 2004)
x-ışını spektrumu.

Şekil 6.8b' de görülen 20° civarındaki keskin pikler ve $25^\circ - 45^\circ$ arasında görülen geniş pikler, Şekil 6.9a' daki piklerle örtüşmektedir. Şekil 6.8b'deki x-ışını kırınım desenine karşılık gelen düzlemler ,Yung-Hao Chen'in (2002) yaptığı çalışmadan alınmıştır. Ayrıca Şekil 6.8a ile Şekil 6.8b karşılaştırıldığında, saf PVDF-HFP örneğinde, saf PVDF'ye ait pikler açıkça görülmektedir.

X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında saf PVDF-HFP kopolimerinin değerleri literatür ile yakın sonuçlar göstermiştir (Şekil 6.9b).Yaklaşık olarak 20° ile 30° arasında görülen pikler benzerlik göstermektedir. Farklı sonuçlar, örneklerin hazırlanmasında kullanılan plastikleştirici çeşidine ve oranına bağlanabilir. Ayrıca x-ışını ölçümleri, çalışmada kullandığımız malzemedeki karbonun dışında da bazı elementlerin de olduğunu göstermiştir. Şekil 6.8c'de belirgin görülen piklerin, vanadil fosfat n-propanol ve alüminyum florid grafit'e karşılık geldiği X-ışını cihazının programı tarafından gösterilmiştir (Şekil 6.10).



Şekil 6. 10. Karbon katkılı PVDF-HFP' ye ait x-ışını spektrumu. (GYTE,2005).

6.4.2. LCR Metre ile dielektrik ölçümler

Polimerlerin dielektrik özelliklerini incelerken geniş frekans ve sıcaklık aralığında ölçümlerinin alınması önemlidir. Yapılan ölçümlerde genellikle frekans ya da sıcaklık değişkenlerinden biri sabit tutulmaktadır.

Çalışmada kullanılan cihaz, ölçüm tekniği bir empedans köprüsü olan Hewlett-Packard HP 4284 A model bir LCR metredir. 4284 A, bileşenlerin, malzemelerin ve yarıiletken aygıtların değerlendirmesinde kullanılan bir LCR metredir. 20Hz – 1MHz frekans aralığına ve 5 mV-2V_{rms} ; 50 µA-20 mA_{rms} test sinyal seviyesine sahiptir.



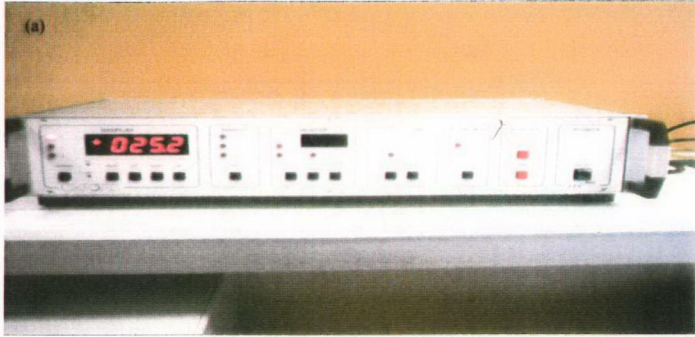
Şekil 6. 11. Hewlett-Packard HP 4284 A LCR metre.

Cihazın ölçebileceği fiziksel büyüklükler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir:

Tablo 6. 2. Hewlett-Packard HP 4284 A LCR metrenin ölçebileceği fiziksel büyüklükler.

Temel Parametreler	İkinci Parametreler
$ Z $, empedansın mutlak değeri	D, kayıp faktörü
$ Y $, admitansın mutlak değeri	Q, kalite faktörü
L, bobin	R_s , eşdeğer seri direnç
C, sığa	R_p , eşdeğer paralel direnç
R, direnç	X, reaktans
G, iletkenlik	B, susceptance
	θ , faz açısı

Düşük ve yüksek sıcaklık ölçümleri, Oxford firmasından alınmış olan sıvı azot kreostatı, vakum pompası ve ITC 502 sıcaklık kontrolü ile yapıldı (Şekil 6.12).



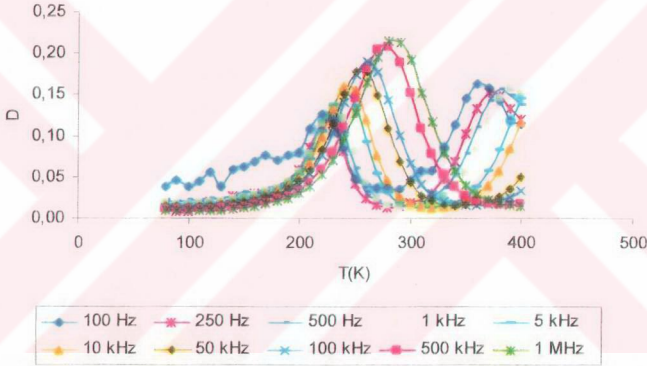
Şekil 6. 12 (a) ITC 502 Sıcaklık Kontrolü (b) Kreostat ve Vakum Pompası.

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

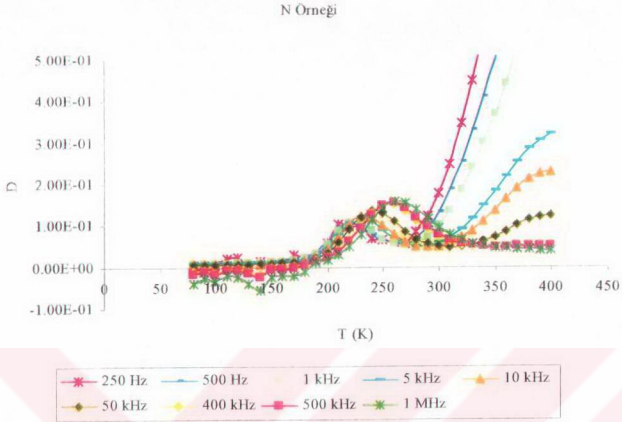
Yapılan çalışmada, örneğin sıcaklığı sabit tutularak farklı frekanslar için sığa (C_p) ve kayıp faktörü (D) ölçülmüştür. Sıcaklık aralığı 80-400K ve sıcaklık artışı 10K dir.

Örnekler için LCR metre ile yapılan ölçüm sonuçları aşağıdaki grafiklerde görülmektedir. Bu grafiklerde, kayıp faktörünün (D) belirli sıcaklıklarda frekansa bağlı değişimleri verilmektedir.

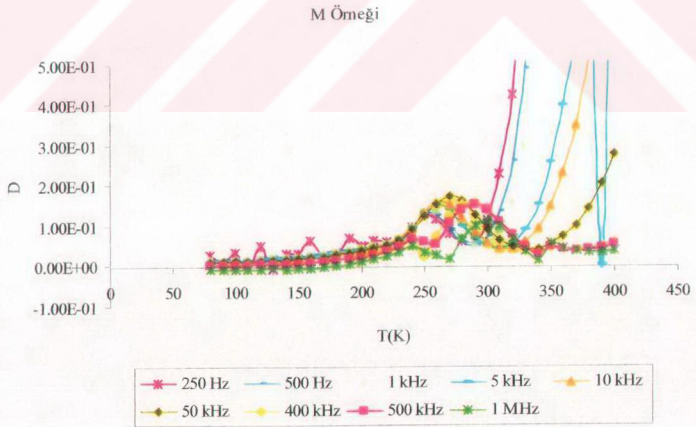
A-1



Şekil 6. 13. Saf PVDF örneğinin kayıp faktörünün belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri (Özkazanç, 2006).



Şekil 6.14. Saf PVDF-HFP örneğinin kayıp faktörünün belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.



Şekil 6.15. Karbon katırlı PVDF-HFP örneğinin kayıp faktörünün belirli frekanslarda sıcaklığa göre değişimleri.

Şekil 6.13, saf PVDF'in dielektrik kaybının sıcaklığa bağlılığını göstermektedir. Şekilde saf PVDF'in α ve β relaksasyon geçişleri açık olarak görülmektedir. Bu şekilde, frekansa bağlı olarak sıcaklık konumu değişen iki relaksasyon piki vardır. Yüksek sıcaklıkta gözlenen pik α -relaksasyon piki, düşük sıcaklıkta gözlenen ise PVDF'in camsı geçişine karşılık gelen β -relaksasyon pikidir. Şekil 6.14 ve Şekil 6.15, sırasıyla saf PVDF-HFP ve çalışmada kullanılan karbon katkılı PVDF-HFP'ye karşılık gelen D(T) değişimlerini vermektedir. Bu her iki değişimdeki, 200-350K arasındaki relaksasyon piki, kopolimer içerisindeki PVDF segmentlerinin camsı geçişine karşılık gelmektedir. Çünkü, aynı frekanstaki oluşum sıcaklıkları hemen hemen üç grafik için de aynıdır.

500 Hz frekans değeri için, β -geçişlerine ait piklerin maksimumlarına karşılık gelen sıcaklık değerleri; saf PVDF örneği için $T_m = 228K$, saf PVDF-HFP için $T_m = 220K$ ve karbon katkılı PVDF-HFP için $T_m = 260K$ 'dir. Buradan, karbon katkısının PVDF-HFP'nin camsı geçiş sıcaklığını artırdığı görülmektedir.

6.4.3. İletkenlik ölçümleri

Polimerlerin elektriksel özellikleri, frekansa bağlı olduğu gibi sıcaklık ve elektrik alanına da önemli derecede bağlıdır.

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristalin, yarıkristalin ve amorf olmasıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler, yeterince düşük sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılındırlar. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığında yumuşayarak kauçuksu özellik gösterir. Yarıkristalin polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklığına kadar kırılındırlar. Bu sıcaklığın üzerinde biraz yumuşaklık kazanarak termoplastik davranış gösterirler. Tümüyle kristalin polimerler ise serttirler ve camsı geçiş göstermezler (Saçak, 2002).

Polimere uygulanan elektrik alanının ve sıcaklık etkisinin elektriksel iletkenliğini etkilediği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Malmonge ve diğ.,2003; Feng ve Chan,1998). Deneyde kullandığımız karbon katkılı PVDF-HFP yarıiletken özelliği gösteren bir polimerik materyal olduğundan ve elektriksel özellikleri

bilinmediğinden, bilinen organik yarıiletkenler ile benzerliklerinin ve farklılıklarının araştırılması amaçlandı. Bu nedenle, örneklerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa, elektrik alanına ve zamana olan bağlılığı incelendi.

Çalışmada, elektriksel ölçümleri almak için KEITHLEY 6487 Pikoampermete (Şekil 6.16) ; sıcaklık kontrolünü sağlamak için bir sıcaklık kontrolü (Şekil 6.17) kullanıldı.



Şekil 6. 16 . Keithley 6487 Pikoampermete voltaj kaynağı.

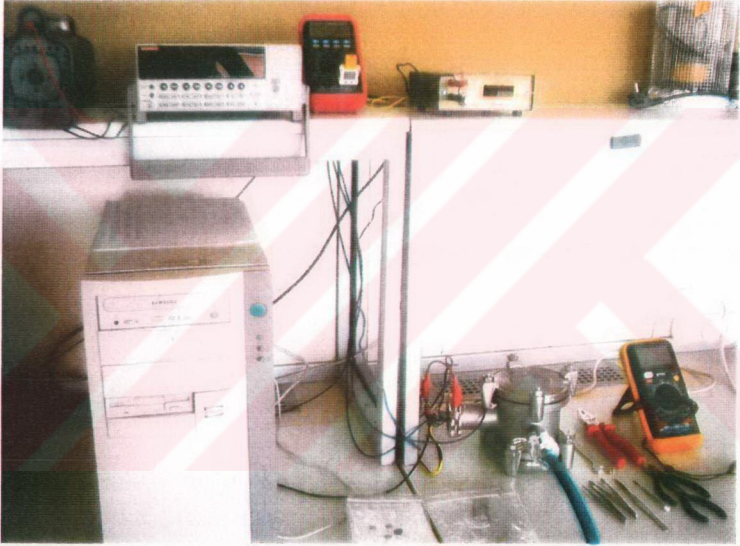
6487 pikoampermete, gerilim uygulayarak isteğe bağlı olarak malzemenin direncini ya da içinden geçen akımı okuyabilmektedir. $\pm 505V$ gerilim aralığında ölçüm alabilen bu cihaz, $1 k\Omega$ ve $1T\Omega$ arasındaki direnç ölçümleri için % 0.6 kesinliğe sahiptir.



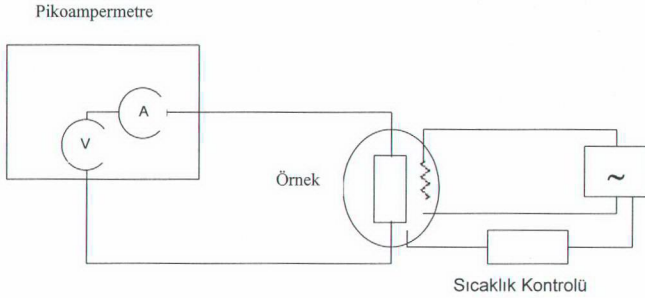
Şekil 6. 17. Sıcaklık Kontrolü.

Şekil 6.17'da gösterilen sıcaklık kontrolü $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar sıcaklığı kontrol eder. Bu sıcaklık aralığında bir ısıtıcının beslemesini kontrol eden ve çevre sıcaklığından etkilenmeyen bir cihazdır (KARA, 1992).

Şekil 6.18'de Katıhal Fizikî Araştırma Laboratuvarında bulunan bu deneyde kullanılan ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü verilmektedir.



Şekil 6. 18. Tüm ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü.



Şekil 6. 19. Devre Şeması

Örnek hazırlama laboratuvarımızda hazırlanan saf (katkısız) PVDF-HFP film den ve karbon katkılı PVDF-HFP parçasından kesilen 10 mm çapındaki örneklerin her iki yüzeyi, gümüş iletken boya ile boyanarak elektrotlar yerleştirildi.

Çalışmada, örnek sıcaklığı sabit tutularak farklı gerilimler için akım ölçümleri yapıldı. Amacımız, karbon katkılı PVDF-HFP kopolimerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa, elektrik alana, zamana ve geçmişte gördüğü işleme bağlı olarak incelemektir. Bu ölçümler için sıcaklık çalışma aralığı, 30 °C - 100 °C arasında belirlendi. Sıcaklık değerleri 10 °C 'lik adımlarla artırılarak ölçümler alındı. Akım ölçümlerinden yararlanarak örneklerin akım yoğunluğuna (J) karşı elektrik alan (E) ve sıcaklık (T); iletkenliğe karşı (σ) sıcaklık (T) ve elektrik alan (E) grafikleri çizildi. Farklı sıcaklık ve gerilimlerde yapılan ölçümlere ait akım yoğunluğu, iletkenlik ve özdirenç hesapları aşağıdaki gibi yapılmıştır.

Akım yoğunluğu; A alan ve I akım olmak üzere aşağıdaki gibidir.

$$J = \frac{I}{A} = \frac{I}{\pi r^2} \quad (\text{Amper/cm}^2) \quad (6.1)$$

Ohm yasasına göre potansiyel farkı (V) ve akım (I) arasındaki ilişki $V= I.R$ şeklinde verilir. Kullanılan geometrideki örneğin direnci, örneğin kesit alanı (A) ve kalınlığı (l) cinsinden;

$$R = \rho \frac{l}{A} \Rightarrow \rho = \frac{R.A}{l} = \frac{V.(A.l^2)}{I.l} \quad (\Omega.cm) \quad (6.2)$$

ile verilir. Burada ρ , öz dirençtir.

İletkenlik ise;

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \left(\frac{1}{\Omega.cm} \right) \text{ ya da (S/cm)} \quad (6.3)$$

ile verilebilir.

6.4.3.1. Ölçüm sonuçları

Deneysel çalışmada, deneme araştırmalarının sonuçlarına göre yeni örnekler hazırlandı ve bu örnekler üzerinde ölçümler yapıldı. Her bir ölçümün sonucu değerlendirilerek çalışmanın nasıl yönlendirileceği tartışıldı. Burada deneysel çalışma tüm sıraları ile ayrıntılı olarak verilecektir. Yapılan ölçümlerin sonuçları grafikler halinde verildi. Grafiklerde, akım yoğunluğunun (J) ve iletkenliğin (σ) belirli sıcaklıklarda elektrik alana bağlı değişimleri ile yine bu büyüklüklerin zamana/tarihsel geçmişe ve sıcaklığa bağlı değişimlerinin verilmesi tercih edildi.

Çok sayıda gerilim ve sıcaklık için alınan ölçümleri tek grafikte göstermek karışıklığa neden olduğundan, örneklerin çoğunda belirli gerilim ve sıcaklık değerlerindeki değişimler gözlemlendi.

Örnek hazırlama kısmında anlatıldığı gibi ölçüm yapılacak bir çok örnek hazırlandı. Bu örnekler üzerinde yapılan ölçümler ve değişkenler Tablo 6.2'de verilmektedir.

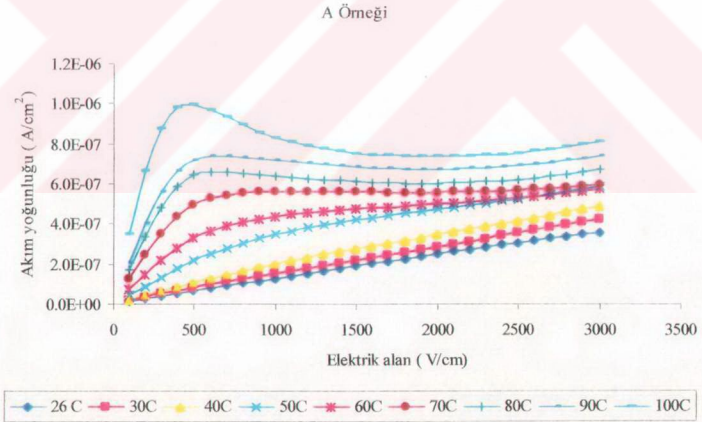
Tablo 6. 3. Örnekler üzerinde yapılan ölçümler ve değişkenler.

Örnekler	Yapılan Ölçümler
A	1- 1. gün 30°C-100°C arasında I(V) ölçümleri alındı. 2- 2. gün 30°C-100°C arasında I(V) ölçümleri alındı. 3- 3. gün 30°C-100°C arasında I(V) ölçümleri alındı.
B1	1- Sabit 30 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B2	1- Sabit 40 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B3	1- Sabit 50 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B4	1- Sabit 60 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B5	1- Sabit 65 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B6	1- Sabit 70 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B7	1- Sabit 75 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B8	1- Sabit 80 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B9	1- Sabit 85 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B10	1- Sabit 90 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B11	1- Sabit 95 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
B12	1- Sabit 100 °C'de I(V) ölçümü alındı. 2- Ölçümler 1 saat arayla 5 kez tekrarlandı.
C	30°C-100°C arasında I(V) ölçümleri alındı.
D	30°C-100°C arasında I(V) ölçümleri alındı.
E	Sabit 100V gerilim altında 30°C-100°C arasında I(t) ölçümleri alındı.
F	Sabit 100V gerilim altında 30°C-100°C arasında I(t) ölçümleri alındı.
G	Sabit 26 °C'de önce 10V-300V , sonra 300V-10V I(V) ölçümü alındı.
H	Sabit 60 °C'de önce 10V-300V , sonra 300V-10V I(V) ölçümü alındı.
I	Sabit 26 °C'de önce 10V-300V , sonra 300V-10V I(V) ölçümü alındı (manuel).
J	Sabit 50 °C'de önce 10V-300V , sonra 300V-10V I(V) ölçümü alındı (manuel).
K	Sabit 26 °C'de önce 300V-10V , sonra 10V-300V I(V) ölçümü alındı (manuel).

Tablo 6.3. (Devam) Örnekler üzerinde yapılan ölçümler ve değişkenler.

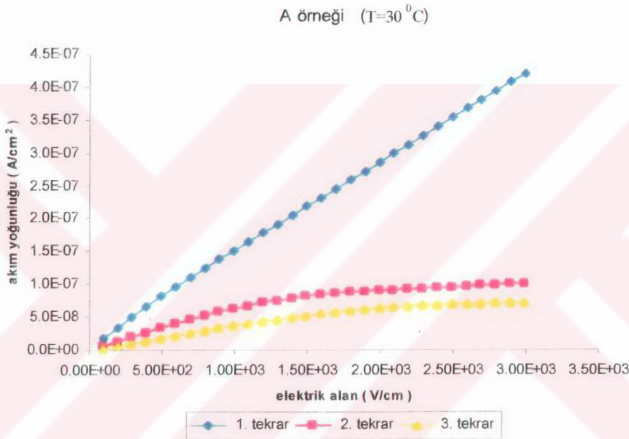
L	Sabit 26 °C'de önce 300V-10V, sonra 10V-300V I(V) ölçümü alındı (manuel).
M	80K-400K sıcaklık ve 20Hz-1MHz frekans aralığında C_p -D ölçümü alındı.
N	80K-400K sıcaklık ve 20Hz-1MHz frekans aralığında C_p -D ölçümü alındı.
T1	Sabit 30 °C'de I(V) ölçümü alındı.
T2	Sabit 30 °C'de I(V) ölçümü alındı.
T3	Sabit 30 °C'de I(V) ölçümü alındı.
T4	Sabit 60 °C'de I(V) ölçümü alındı.
T5	Sabit 60 °C'de I(V) ölçümü alındı.
T6	Sabit 30 °C'de I(V) ölçümü alındı.
T7	Sabit 30 °C'de I(V) ölçümü alındı.

Öncelikle tek bir örnek üzerinde I-V karakteristikleri sıcaklığa bağlı olarak ölçüldü ve bu ölçümler belirli periyotlarla tekrarlandı.

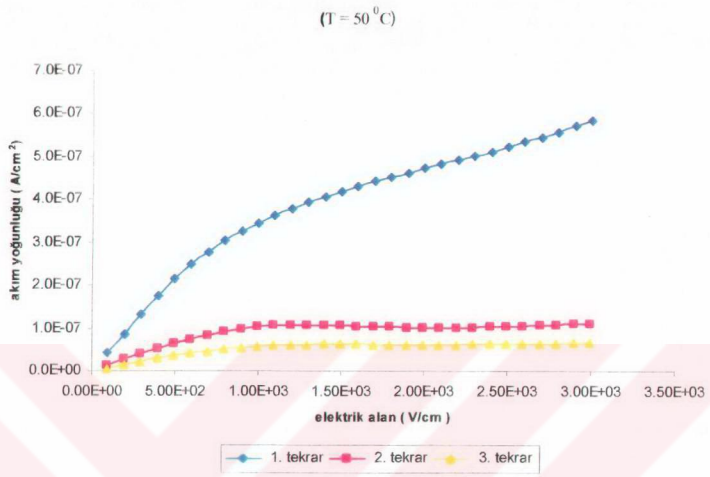


Şekil 6. 20. A Örneğinin belirli sıcaklıklarda akım yoğunluğunun gerilime göre değişimleri.

İlk bakışta J-E grafiğindeki değişimler, örneğin sıcaklık karakteristiği gibi düşünülebilir. Şekilden de görüldüğü gibi, düşük sıcaklıklarda ($T \leq 40^{\circ}\text{C}$) ohmik karakter gözlenmekte; ancak daha sonra farklı sıcaklıklarda farklı I(V) davranışı görülmektedir. Eğer sadece sıcaklık tek faktör ise bu sıcaklık koşullarının sağlanması halinde ölçümlerin tekrarlanabilir olması gerekir. Bunu test etmek için bir gün arayla bu ölçüm üç kez tekrarlandı. Bu ölçümlere ait J (E) değişimleri Şekil 6.21'de verildi.

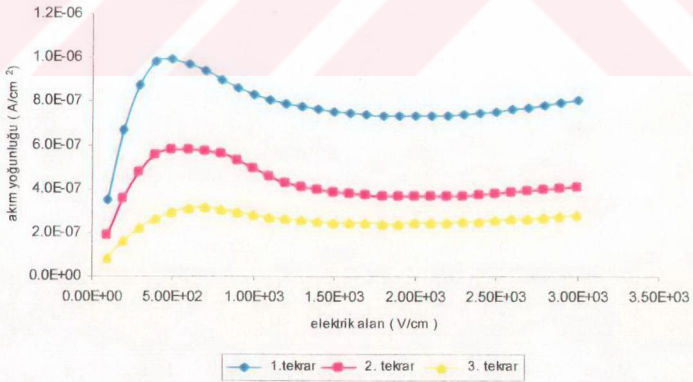


(a)



(b)

(T = 100 °C)



(c)

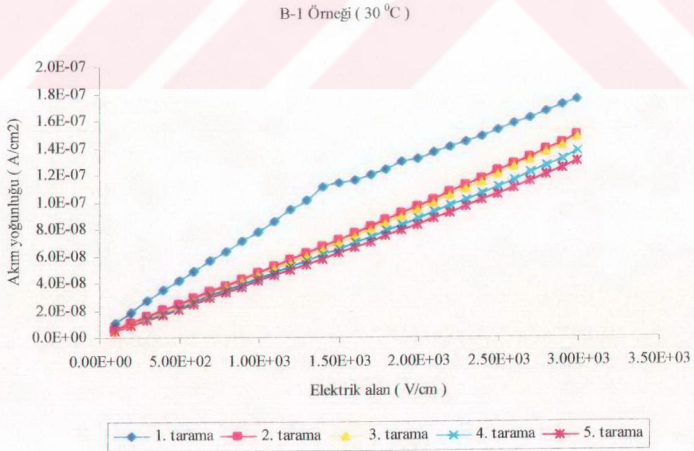
Şekil 6. 21. H örneğinin (a) 30, (b) 50 ve (c) 100 °C de tekrarlamalarına ait değişimleri.

Şekilden de görüldüğü gibi, üç ayrı zamanda üç aynı sıcaklıkta yapılan ölçümler örtüşmemektedir. Sıcaklık ile J-E grafiğinin karakteristiği değişmekte, önceden yapılan ölçümler örnekte elektriksel özelliği değiştirecek bir etki meydana getirmekte ve diğer ölçümü etkilemektedir. $J(E)$ karakteristiğinin sıcaklık bağımlılığından bahsedebilmek için değişkenin sadece sıcaklık olması gerekir. Oysa; belli bir sıcaklıkta yapılan ölçümün etkilerinin, ölçme işlemi bittikten sonra da devam ettiği bu grafiklerden belli olmaktadır. Bu ilk ölçümün sonucu bize, geçmişte yapılan ölçümlerdeki elektrik alanın, sistemi bir şekilde etkilemekte olduğunu ve bu etkinin kalıcı olduğunu gösterir. Bu nedenle karbon katkılı PVDF-HFP' de belli bir sıcaklık karakteristiği elde etmek için o örneğin;

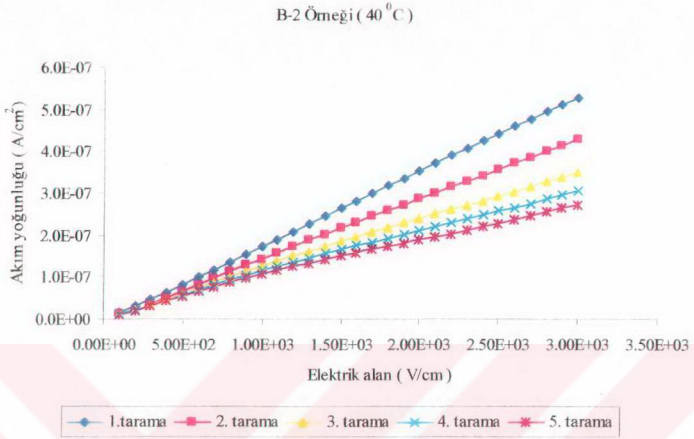
a) herhangi bir ısı işlem görmemiş olması

b) herhangi bir şekilde önceden elektrik alan uygulanmaması

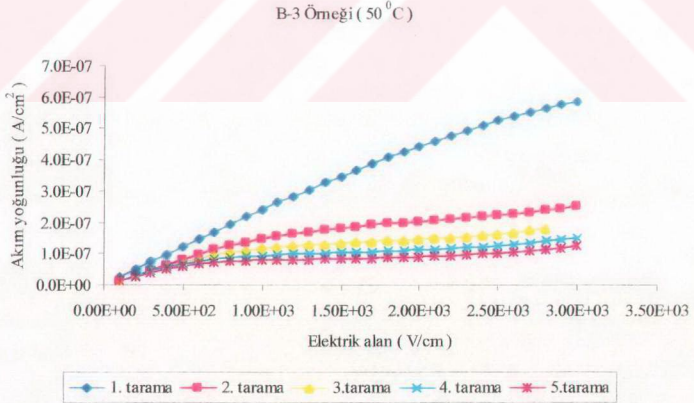
gerektiği sonucu çıkmaktadır. Bu etkileri ortadan kaldırmak ve malzeme hakkında tam bir bilgi elde etmek amacıyla her bir sıcaklık ölçümü için farklı örnekler hazırlandı. Bu örnekler üzerinde tek bir sıcaklık için $I(V)$ ölçümleri yapıldı ve aşağıdaki değişimler elde edildi.



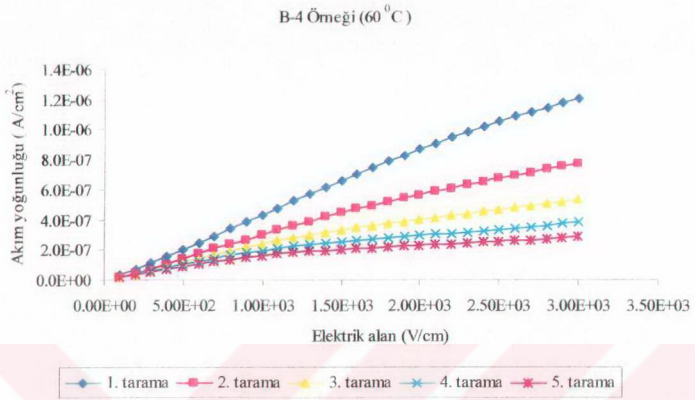
Şekil 6. 22. Sabit 30 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.



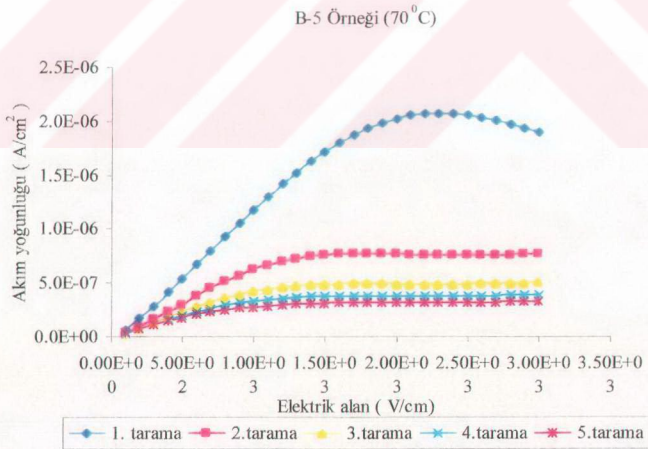
Şekil 6. 23. Sabit 40 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.



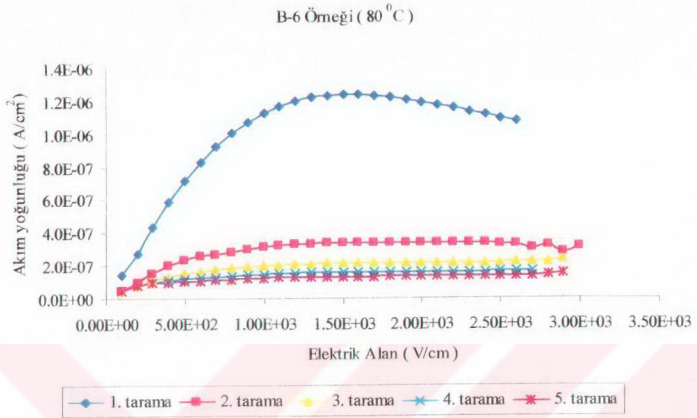
Şekil 6. 24. Sabit 50 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.



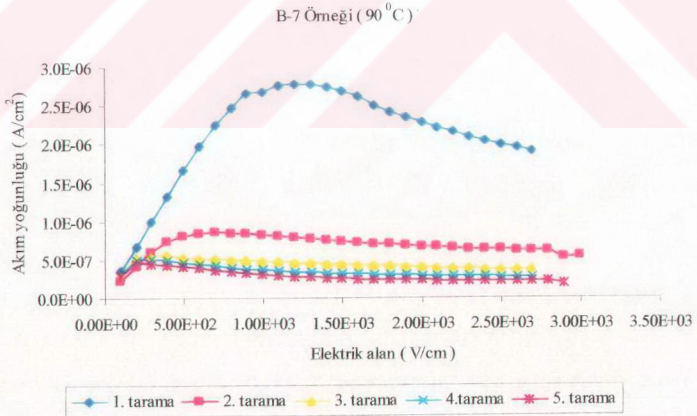
Şekil 6. 25. Sabit 60 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.



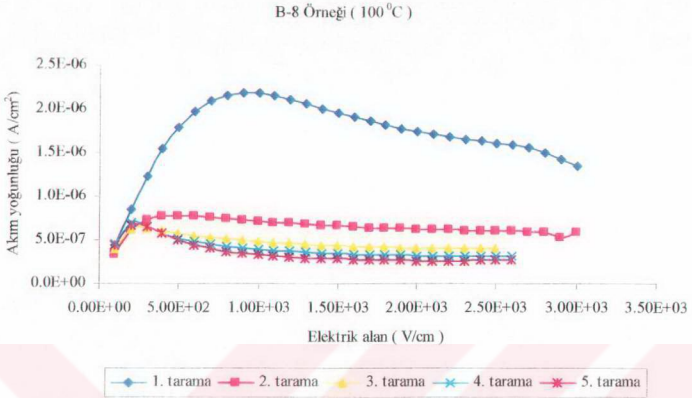
Şekil 6. 26. Sabit 70 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.



Şekil 6. 27 Sabit 80 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi

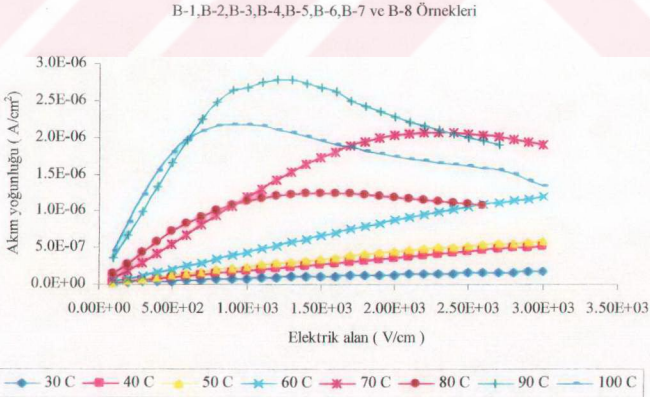


Şekil 6. 28. Sabit 90 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.



Şekil 6. 29. Sabit 100 °C' de akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.

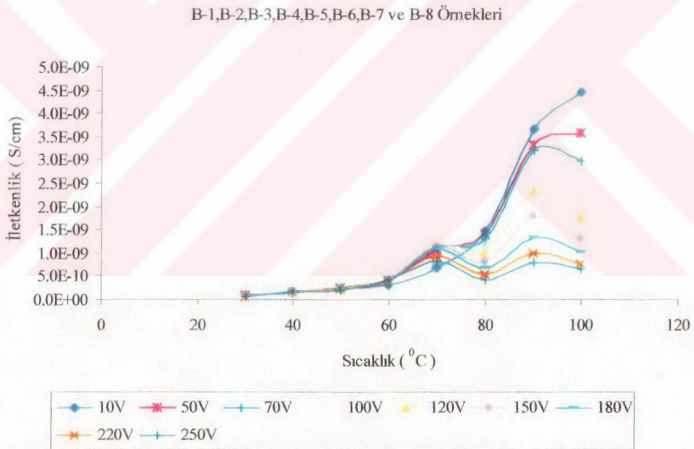
Şekil 6.30'de, her bir örnek farklı bir sıcaklığı temsil etmek üzere yapılan sabit sıcaklık ölçümlerinin elektrik alana karşı akım yoğunluğu değişimleri verilmiştir.



Şekil 6. 30. Sabit sıcaklıklar için ölçülen akım yoğunluğunun elektrik alana bağlı değişimleri.

Şekilden de görüldüğü gibi 60 °C' ye kadar ohmik bir davranış varken daha yüksek sıcaklıklara gidildikçe belli bir kritik alan değerinden sonra ohmik karakter bozulmaktadır. Buna neden olarak, 60 °C' nin üzerinde PVDF segmentine ait bir ön erime mekanizmasının başlaması gösterilebilir. Böylece yüksek alanlarda, dipol grupları yönelme eğilimine başlayacak, bu da iç polarizasyon alanını artıracaktır. Sonuçta dipollerin yönlenmesi net alanı zayıflatacağından daha düşük akıma neden olacaktır.

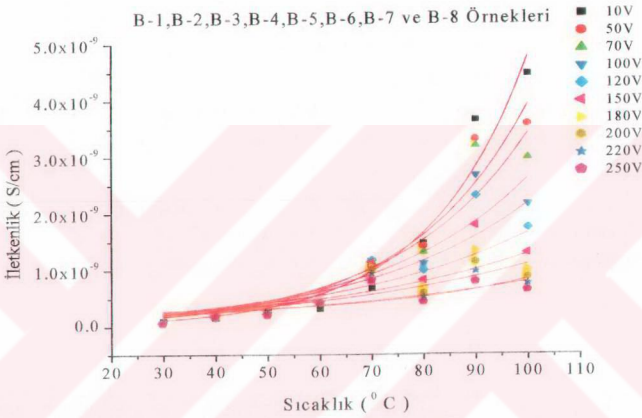
Yarıiletken olarak satılan bu materyal (karbon katkılı PVDF-HFP)' in gerçekten yarıiletken davranışı gösterip göstermediğinin görülmesi için iletkenlik-sıcaklık değişimine ve iletkenliğinin sayısal değerlerine bakmamız gerekir.



Şekil 6. 31. B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6, B-7 ve B-8 Örneklerinin iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.

Düşük sıcaklıklarda $\sigma (T)$ değişimi tüm gerilimler için hemen hemen aynıdır. Bu sıcaklık aralığı, $J (E)$ değişiminin omik karakter gösterdiği aralıktır. Yani, iletkenliğin elektrik alandan hemen hemen etkilenmediği aralıktır. Sıcaklık arttıkça σ

(T) davranışında, 10V hariç diğer potansiyellerde, belli sıcaklıklarda , 70°C ve 90 °C'de, pikler görülmektedir. 10V ölçümünde sıcaklığın tümü için pikin gözlenmemesinden dolayı, gözlenen piklerin ön gerilim ölçümünden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu piklerin olması halinde bile çok kaba bir exponansiyel değişimden söz etmek mümkündür. Böyle bir değişim Şekil 6.32'de görülmektedir.



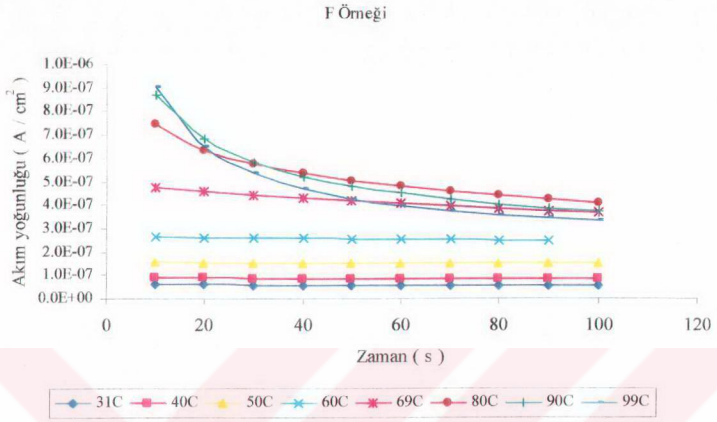
Şekil 6. 32. B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6, B-7 ve B-8 Örneklerinin iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi.

Bu grafikten görülen çok önemli sonuç, yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe yüksek alanlarda daha düşük iletkenlik ortaya çıkmasıdır. 100 °C'de 10V'ta elde edilen iletkenliğin, 100°C'de 260V'ta elde edilen iletkenlikten çok büyük olması, elektrik alanın yüksek sıcaklıklarda iletkenliğe doğrudan değişken olarak girdiğini göstermektedir. İletkenliğin elektrik alana bağlılığı, yük taşıyıcı mobilitelelerinin elektrik alanın bir fonksiyonu olmasından kaynaklanabilir. Genelde, metal ve yarıiletkenlerde mobilite, hemen hemen elektrik alandan bağımsız kabul edilir. Ancak, burada yüksek sıcaklıklarda iyon mobilitelelerinin elektrik alan artmasıyla azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın sıcaklık yükseldikçe kendini göstermesinin

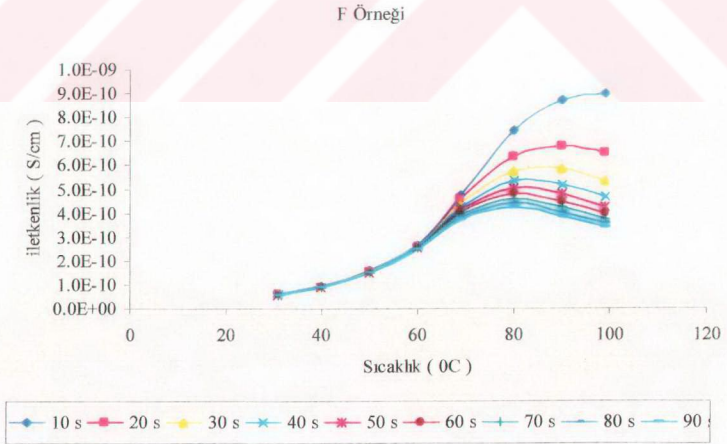
nedeni, blok yapıdaki PVDF ve HFP segmentlerindeki dipol grupların yönelme aktivitelerinin artmasındandır.

Burada geriliminin iletkenlik değerini değiştirdiğini görüyoruz. Oysa bildiğimiz iletkenler ya da inorganik yarıiletkenlerde iletkenlik, en azından belli bir potansiyel aralığında gerilimden bağımsız sadece sıcaklığa bağlı kalmaktadır.

Yapılan deneyler göstermiştir ki, karbon katkılı PVDF-HFP'de akım yoğunluğu (J) ve buna bağlı olarak iletkenlik; sıcaklık, uygulanan alan ve zamanın bir fonksiyonudur. Bu nedenle, sadece tek bir değişkenin değiştirildiği bir deney yapmayı zorunlu kılmaktadır. Her bir sıcaklık için hazırlanan örneklerden elde edilen sonuçlar (sabit sıcaklıkta elde edilmesine karşın), I (V) karakteristiğini ölçerken tarama sırasında belli gerilimdeki bir ölçüm ondan önceki lmnden doğal olarak etkilenmiştir. Çünkü dipolar yapıya sahip PVDF'te , rneğin 90V'ta ölçüm sırasında dipoller yönelmiş, dipoller daha kendine gelecek süre bulamadan 100 V'ta ölçüm almıştır. Diğer taraftan yeteri kadar beklense bile, aynı örneklerde bir saat arayla yapılan ölçümler de farklı I (V) karakteristiği vermiştir. Bu nedenle, iletkenliğin sıcaklık davranışını incelemek için diğer parametrelerin sabit olduğu bir deneyin yapılması gerekti. Bu sonuçtan yola çıkılarak sabit gerilim altında akımın zamana bağlı değişimleri incelendi. Aynı deneyden, sabit gerilimde sabit sıcaklıktaki akım yoğunlukları hesaplanarak, iletkenlik – sıcaklık davranışı elde edildi. Bu amaçla hazırlanan rneğin, 100V sabit gerilim altında iken, belli sıcaklıklarda belirli zaman aralıklarıyla akım değerleri ölçüldü. Bu lmler Şekil 6.33'teki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 6. 33. Sabit 100V gerilim altında karbon katkılı PVDF-HFP için akımın zamana göre değişimi.

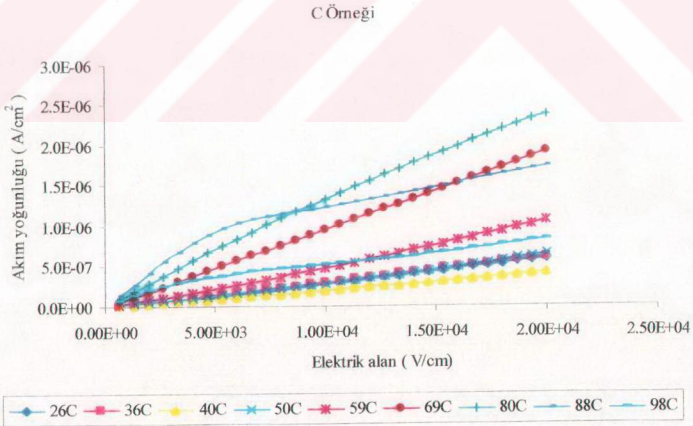


Şekil 6. 34. Sabit 100V gerilim altında karbon katkılı PVDF-HFP için iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi.

Bu davranışın birinci periyodu, inorganik yarıiletken davranışına benzerlik göstermektedir. Fakat diğer periyotlarda zamana bağlılık ortaya çıkmaktadır. O halde, iletkenlik $\sigma (E, T, t)$ genel fonksiyonu iken, elektrik alan sürekli sabit tutularak her bir periyot için bu eğrilerden $\sigma (T)$ değişimi kolayca elde edilebilir. Bütün bu deneyler bir fonksiyon bağıntısıyla tanımlanmaya çalışıldı.

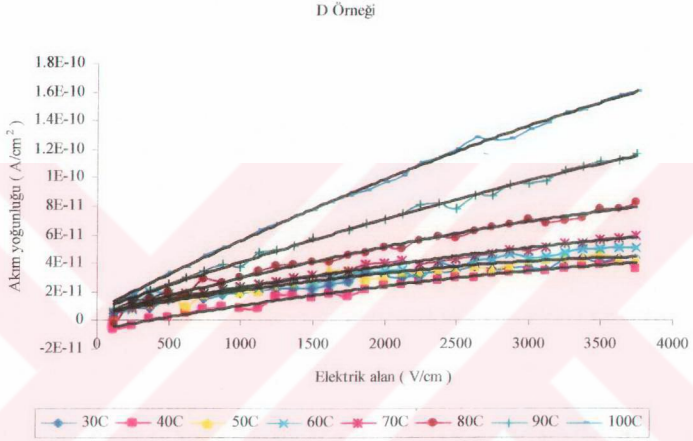
Örneklerde meydana gelen gerilimin, sıcaklığın ve zamana bağlı değişimlerin PVDF-HFP kopolimer yapısındaki katkılardan kaynaklanıp kaynaklanmadığını ve karbon katkısının etkisinin ne düzeyde olduğunu belirlemek için saf PVDF-HFP örneği ile benzer deneyleri tekrarlamak gereklidir. Bunun için laboratuvarımızda hazırladığımız saf örneğin aynı koşullarda I-V ölçümleri alındı.

Şekil 6.35, saf PVDF-HFP için tek örnekte farklı sıcaklıklarda $J (E)$ değişimlerini gösterir. Bu değişimlerin 6.20'dekine benzerlik gösterdiğine dikkat edilmelidir. Tek fark, ohmik davranışın daha yüksek sıcaklıklarda ($\sim 98^\circ C$) bozulmasıdır.



Şekil 6. 35. Saf PVDF-HFP örneğinin belirli sıcaklıklarda akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.

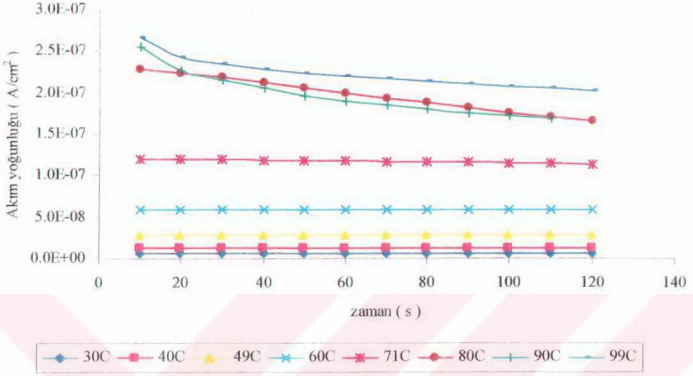
Şekil 6.36, Saf PVDF örneği için tek örnekte farklı sıcaklıklarda $J(E)$ değişimini göstermektedir. Bu değişimler, saf PVDF-HFP'nin $J(E)$ (Şekil 6.35) değişimine benzerlik göstermektedir. Beklenildiği gibi PVDF'in kristalin yapısından dolayı akım yoğunluğu PVDF-HFP kopolimerine göre daha düşüktür.



Şekil 6. 36. Saf PVDF Örneğinin belirli sıcaklıklarda akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.

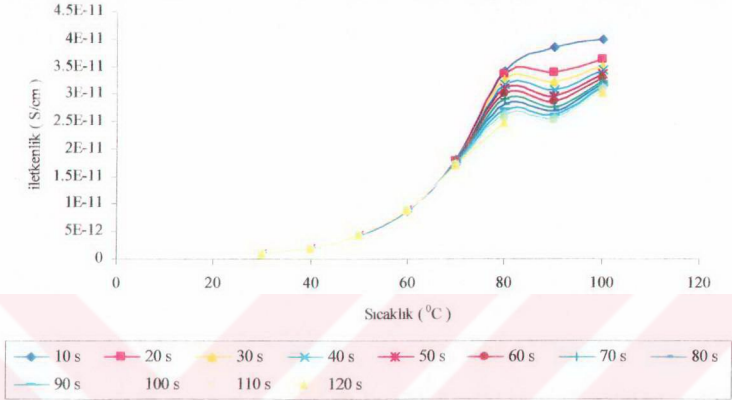
Sabit 100V gerilim altındaki saf PVDF-HFP örneğine ait ölçümler Şekil 6.37 ve Şekil 6.38' da görülmektedir.

E Örneği



Şekil 6. 37. Sabit 100V gerilim altındaki saf PVDF-HFP' nin belirli sıcaklıklarda akım yoğunluğunun zaman göre değişimi.

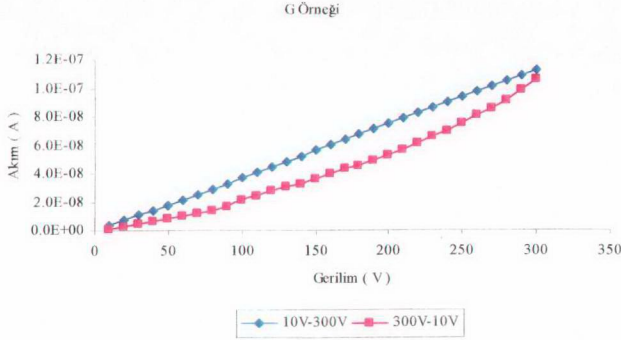
E Örneği



Şekil 6. 38. Sabit 100V gerilim altındaki saf PVDF-HFP' nin belirli zamanlarda iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi.

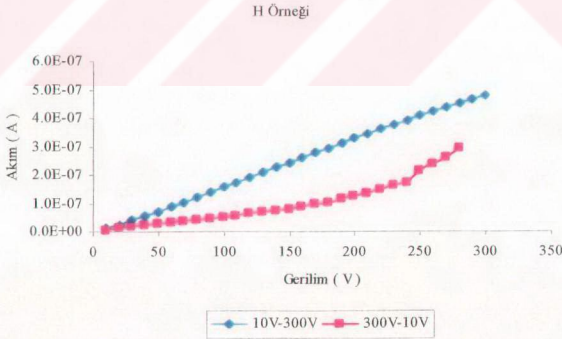
Sabit potansiyel farkı altında yapılan ölçümlerin karşılaştırılmasında, satıcı firma tarafından karbon katkılı olduğu ifade edilen karbon katkılı PVDF-HFP ile saf PVDF-HFP arasında davranış biçimi bakımından pek fark görülmediği; ancak iletkenliğin yaklaşık on kat kadar arttığı gözlenmektedir.

Polimerlerde fiziksel özelliklerin, termal geçişe bağlı olmasının histerezis davranışlara neden olacağı açıktır. Ancak, PVDF-HFP'in yüksek düzeyde dipollere sahip olması ve bunların elektrik alanla ve sıcaklıkla orantılı olarak aktif edilebilmesi, sıcaklığa ek olarak elektrik alanının da histerezis davranışa neden olacağını göstermektedir. Bu nedenle, farklı sıcaklıklarda histerezis davranışının I (V) için nasıl geliştiğini gözlemek istedik. Şekil 6.39, 23 °C'de 10 V'tan 300V'ta tarama yöntemiyle I (V) ölçümünü ve 300V'tan 10V'ta manuel olarak yapılan I (V) ölçümünü göstermektedir.



Şekil 6.39 Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 23 °C' de akımın gerilime göre değişimi.

Şekil 6.40, 60 °C'de 10 V'tan 300V'ta tarama yöntemiyle I (V) ölçümünü ve 300V'tan 10V'ta manuel olarak yapılan I (V) ölçümünü göstermektedir.

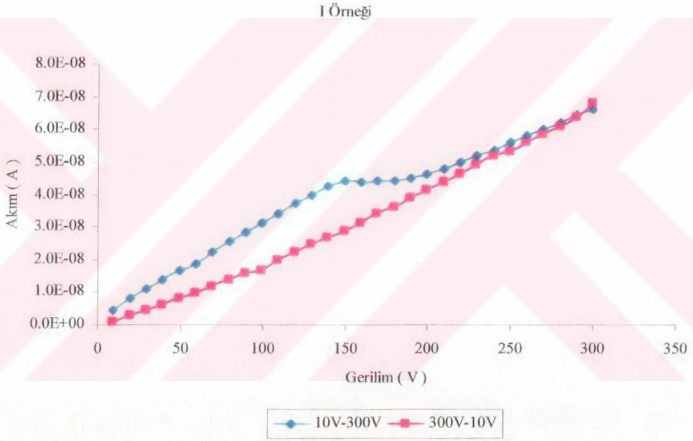


Şekil 6. 40. Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 60 °C' de akımın gerilime göre değişimi.

Örneklerin I-V taramaları ExceLINX bilgisayar programı kullanılarak alındı. Bu program, akım değerlerini gerilim adımlarını 2 saniyede bir artırarak ölçebilirken,

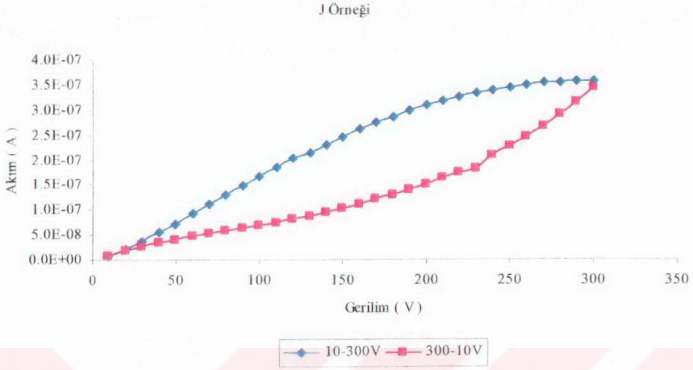
ters işlemi yani gerilim azaltmayı bilgisayar kontrolü ile yapamamaktadır. Bundan dolayı, gerilim azaltarak akım ölçme işlemleri manuel olarak yapıldı. İniş için yapılan manuel ölçme, çıkış ve iniş arasında bir zaman kaybına neden olduğundan bu kaybı azaltmak için her iki işlemde de gerilimler teker teker ayarlandı.

Şekil 6.41, 26 °C’de 10V’tan 300V’a ve 300V’tan 10V’a manuel olarak yapılan I(V) ölçümünü göstermektedir.



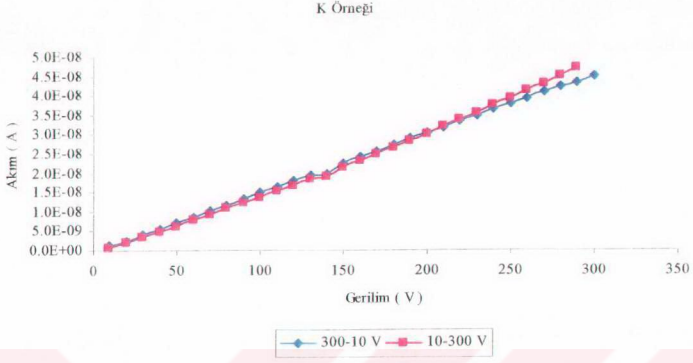
Şekil 6. 41. Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 26°C’ de akımın gerilime göre değişimi(manuel).

Şekil 6.42, 50 °C’de 10V’tan 300V’a ve 300V’tan 10V’a manuel olarak yapılan I(V) ölçümünü göstermektedir.

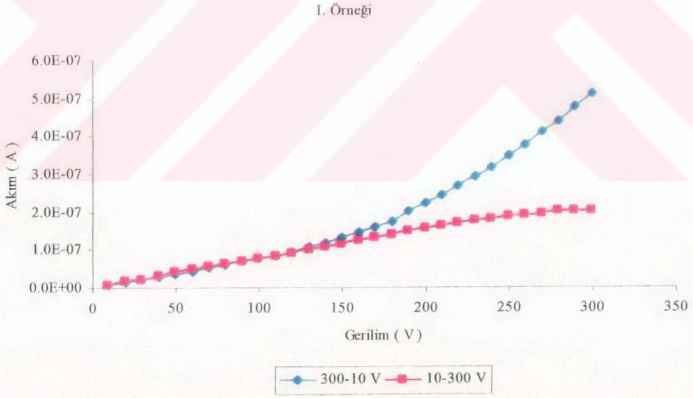


Şekil 6. 42. Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 50°C’ de akımın gerilime göre değişimi (manuel).

I (V) karakteristiği uygulanan ön gerilimden etkilendiğinden, artan gerilimle I (V) ölçümü ile azalan gerilimle I (V) ölçümü fark etmelidir. Bunun denenmesi için, bu ölçümlere ek olarak, karbon katkılı PVDF-HFP kopolimere önce 300V-10V daha sonra 10V-300V gerilim uygulandı. Değişimler iki ayrı sıcaklık için Şekil 6.43 ve Şekil 6.44’te gösterildi.



Şekil 6.43. Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 26°C'de akımın gerilime göre değişimi (manuel).



Şekil 6.44. Karbon katkılı PVDF-HFP için sabit 50°C'de akımın gerilime göre değişimi (manuel).

Taramalı olarak 10V'tan 300V'ta çıkma, manuel olarak 10V'a inme ve tamamen manuel olarak 10V'tan 300V'ta çıkma ve 10V'ta inme işlemleriyle yapılan I (V)

ölçümlerinde, zaman farkından kaynaklanan bir değişim görölmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi, taramalı olarak yapılan ölçümde yönlene dipol momentleri kendi gelme zamanı bulamadan ikinci bir gerilim etkisine maruz kalmaktadır. Oysa, manuel ile yapılan ölçümlerde ikinci bir gerilim ancak belli bir zaman sonra verilebilmektedir. Dolayısıyla tamamen manuel olarak yapılan ölçümler daha sağlıklı sonuç vermektedir.

Tamamen manuel olarak yapılan ölçüm sonucunda elde edilen grafiklerden görüldüğü gibi ,50 °C’de daha kalıcı bir polarizasyon etkisi görölmektedir.

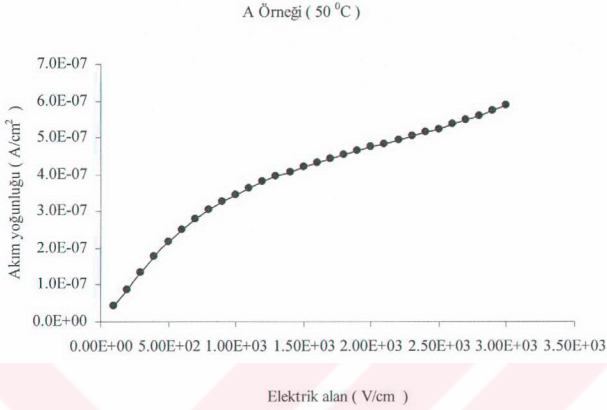
Şekil 6.43 ve Şekil 6.44, sırasıyla 6.41 ve 6.42 ile kıyaslandığında, uygulanan ön gerilimin akım ölçümlerini büyük ölçüde etkilediğini gösterir.

BÖLÜM 7 SONUÇLAR

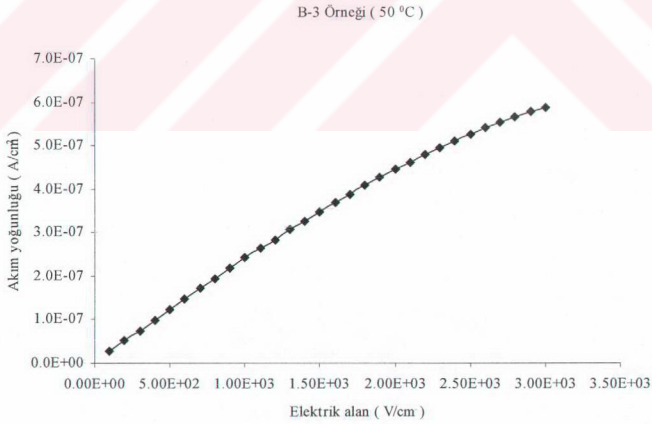
Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa, uygulanan elektrik alana ve tarihsel geçmişe bağlılığı ayrıntıları ile deneysel olarak incelendi. Çalışmaya yön verebilmek için sıcaklık ve gerilim parametreleri ayrı ayrı sabit tutularak akım ölçümleri alındı.

Şekil 6.20' de uygulanan bütün sıcaklıkların ve bu sıcaklıklardaki farklı gerilimlerin tek örnekte olduğu bir grafik görülmektedir. Bu J-E grafiğinde 40 °C' ye kadar bir lineerlik yani omik bir davranış vardır. Fakat bu sıcaklıktan sonraki sıcaklıklarda bu lineerlik giderek bozulmaktadır. Yani düşük sıcaklıklarda iletkenlik, omik davranış gösterirken, sıcaklık yükseldikçe yerini omik olmayan iletkenliğe bıraktığı bu deneyle görülmektedir. Aynı zamanda yüksek sıcaklığa doğru gidildikçe omik davranış çok düşük gerilimlerde sınırlı kalmaktadır. Tek bir örnekte yapılan bu deneyde, bir sıcaklıkta ölçüm önceki sıcaklıktaki ölçümden etkilendiğinden elde edilen J-E karakteristiklerinin sadece sıcaklığa bağlı olduğu söylenemez. Bu nedenle, her bir sıcaklık ölçümü için ayrı örnekler hazırlandı.

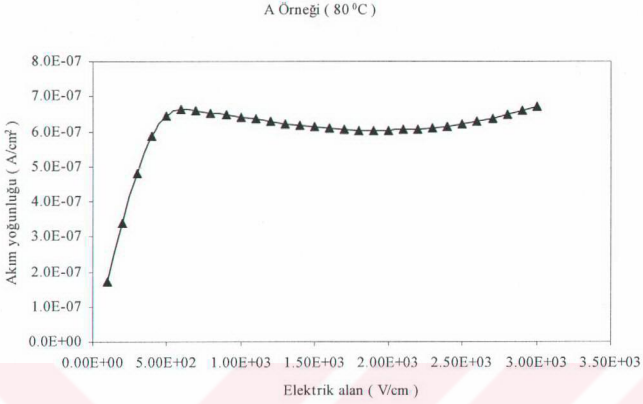
Şekil 7.1 ile Şekil 7.2 ve Şekil 7.3 ile Şekil 7.4 karşılaştırıldığında, ön ölçümün farkı kolaylıkla görülmektedir. Ön ölçüm yapılmamış 50 °C'deki örneğin I (V) karakteristiği hemen hemen lineerken (Şekil 7.2), önceden diğer sıcaklıkta ölçümü yapılan örneğin 50 °C'deki I (V) karakteristiği lineerlikten oldukça uzaktır (Şekil 7.1).



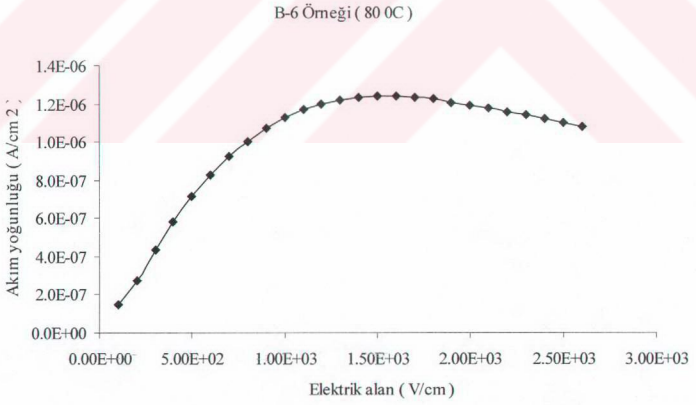
Şekil 7. 1. Bütün sıcaklık ölçümlerinin tek örnekte yapıldığı deneyden 50 °C' de olan ölçümün akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.



Şekil 7.2. Doğrudan sabit 50 °C sıcaklıkta ölçümü alınan örneğin akım yoğunluğunun elektrik alana göre değişimi.



Şekil 7. 3 Bütün sıcaklık ölçümlerinin tek örnekte yapıldığı deneyden 80 °C' de olan ölçümün akım yoğunluğu-elektrik alan grafiği.



Şekil 7. 4 Doğrudan sabit 80 °C sıcaklıkta ölçümü alınan örneğin akım yoğunluğu-elektrik alan grafiği.

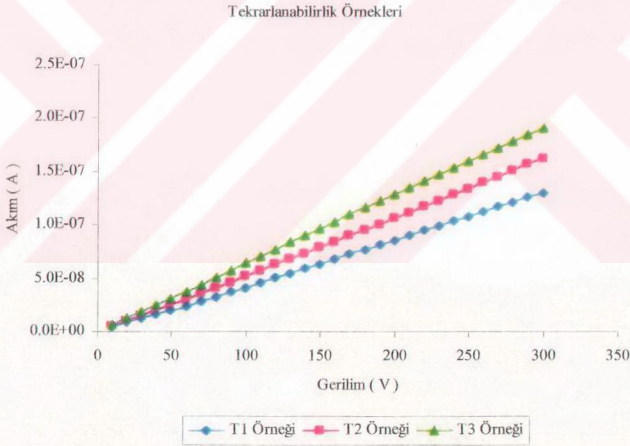
Sonuç olarak, tek bir örnekte (A Örneği) yapılan ölçümler ile aynı sıcaklıkta farklı örneklerde (B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6, B-7 ve B-8) yapılan ölçümler önemli bir gerçeği göstermektedir. Bir sıcaklıkta yapılan ölçüm sırasında örneğe uygulanan gerilim, polimerde bir moleküler yönelme meydana getirmektedir. Bu yönelme, yapı içindeki net elektrik alanı azalttığından ve de bunun etkisi belli bir süre devam ettiğinden $J(E)$ karakteristiğini etkilemektedir.

Sıcaklık parametresini elimine etmek için hazırlanan örneklere ait grafiklerde görüldüğü gibi (Şekil 6.30), 60 °C' ye kadar bir lineerlik söz konusudur. Oysa bütün sıcaklık ölçümlerinin tek bir örnekte yapıldığı (A) ölçümlerde bu sıcaklık değeri 40 °C idi. A Örneğinde her sıcaklık için çizilen grafiklerde (Şekil 6.20) düzenli bir artış gözleniyor yani grafiker birbirlerini kesmiyor; fakat B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6, B-7 ve B-8 örneklerinin $J(E)$ karakteristiğine (Şekil 6.30) bakıldığında her sıcaklık için çizilen grafikler 60 °C' den sonra birbirlerini kesmektedirler. Bu yüzden, malzemenin geçmişte maruz kaldığı gerilim ve sıcaklığın malzemenin özelliklerini değiştirdiği söylenebilir. Uygulanan gerilim, dipol momentlerini elektrik alan doğrultusunda yönlendirerek amorf oranını azalttığı böylece kristalin oranı artırarak akım değerinin daha düşük çıkmasına neden olduğu önceki çalışmada belirtilmişti (Saikia ve diğ., 2004). Yüksek sıcaklıklara ve yüksek elektrik alanlara doğru gidildikçe akımda azalma değeri malzemenin içindeki karbon dağılımına da bağlanabilir. Yani, sıcaklık arttıkça ana polimer (PVDF-HFP) genişleyerek karbon parçacıkları arasındaki mesafeyi artırmaktadır, dolayısıyla karbon parçacıkları bir iletken ağ meydana getirememektedir (Huang, 2002). Ayrıca sıcaklık arttıkça karbon katkılı PVDF-HFP zinciri üzerindeki polar grupların serbest hacminin artmasından dolayı rahatlıkla dış alan etkisiyle yönelmeye başlamaktadır. Oluşan polarizasyon alanı da net alanı zayıflatmaktadır. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda belli bir kritik alan değerinden sonra akım yoğunluğu, birden azama eğilimine geçmektedir. Bu davranış, iletkenliğin hem sıcaklığa hem de elektrik alan büyüklüğüne bağlı olduğunu göstermektedir.

Her bir sıcaklık için hazırlanan farklı örnekleri kendi içlerinde ayrı ayrı incelediğimizde ilginç bir takım sonuçlar ortaya çıkar. Her bir sıcaklıktaki örnek, bir saat arayla beş kere olmak üzere 10V-300V taramasına tabi tutuldu. Alınan bu

ölçümler karakteristik olarak aynı özellikleri göstermektedir; fakat ölçüm sayısı (işlem sayısı) arttıkça akım değerlerinde azalma görülmektedir (Şekil 6.22-6.29). Gerilim ve sıcaklık değeri aynı olduğu halde aynı örnekte aynı sonuçları tekrarlayamamak karbon katkılı PVDF-HFP' de önemli bir sonuç olarak ortaya çıkmaktadır. Bu grafiklerden de, yapılan her I-V ölçümününün yapıyı etkilediği görülmektedir.

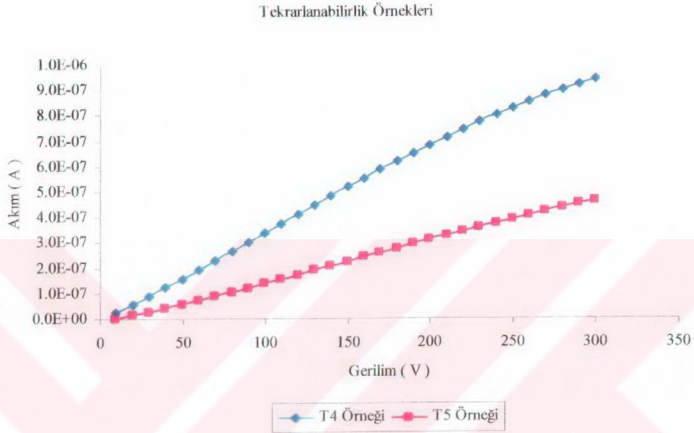
Örneklerde bir saat arayla yapılan ölçümler aynı sonuçları vermediğinden hem tekrarlanabilirlik hem de aynı koşullarda aynı sonuçların elde edilip edilemeyeceği denendi. Bunun için üç tane karbon katkılı PVDF-HFP örneği hazırlanarak 30 °C' de ayrı ayrı I (V) karakteristiği ölçüldü. Sonuçlar Şekil 7.5' te verildi.



Şekil 7. 5. 30 °C' de üç farklı örneğe ait I-V grafikleri.

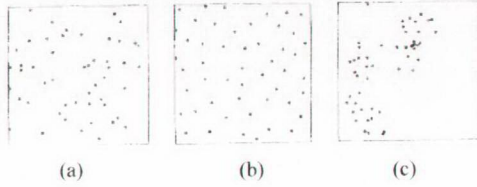
Şekil 7.5' e bakıldığında 30 °C' de yapılmış örneklerin hepsinin lineer bir değişim gösterdiği görülmektedir. Her bir örnek için 10V ölçümü hemen hemen aynı yerden başlamakta ancak gerilim arttıkça fark giderek büyümektedir. Bu bize aynı koşullarda hazırladığımız örneklerin bile aynı olmadığını gösterir. Eğer örnekler aynı olmuş olsalardı bu üç eğrinin eğimleri de aynı olacaktı. Aralarındaki farkın sebebi

olarak, aynı tabakadan alınan bu örneklerin farklı morfolojiye ve farklı karbon içeriğine sahip olduğu düşünülebilir.



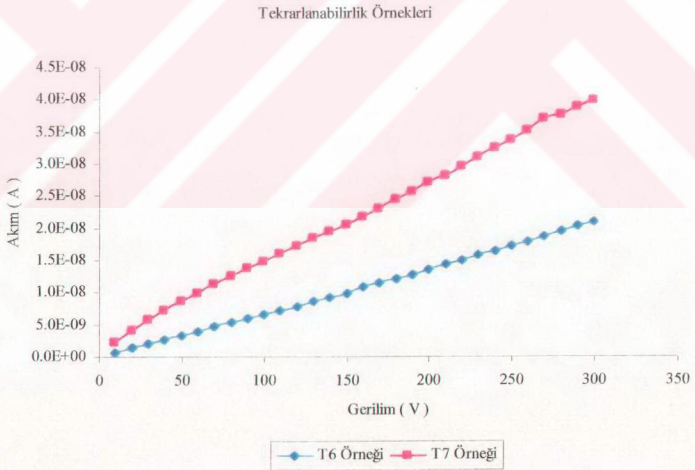
Şekil 7.6 60 °C' de ik farklı örneğe ait I-V grafikleri.

Şekil 7.6'da yine aynı koşullarda hazırlanan iki farklı örnek için 60 °C I-V eğrilerinin aynı davranış biçiminde fakat farklı eğimlerde olduğu görülmektedir. Bu durumda örnekleri belli gerilimlere karşılık getirmek zor olacaktır. Her iki derecede de ölçülen bu farklar, önceden söylendiği gibi; 1) karbon miktarının homojen dağılmasından, 2) polimer parçasının farklı bölgelerinden çıkarılan örneklerin morfolojilerinin (amorf ve kristalin oranlarının) farklı olmalarından kaynaklanabilir. Çünkü, malzemenin amorf ve kristalin oranları elektriksel iletkenliğini önemli derecede etkiler. Polimer içine katılan iletken katkılar kristalin bölgeden çok amorf bölgeye yerleşme eğilimindedirler. Yüksek derecede amorf, iletken katkılarının polimer zinciri boyunca serbest olarak hareket etmelerini sağlar. Bundan dolayı yüksek iletkenlik sağlanır (Saikia ve diğerleri, 2004). Ayrıca, iletken katkılarının polimer kompozit içindeki dağılımları iletkenlikte önemli rol oynar (WU ve diğerleri, 2000). İletken katkılar polimer malzeme içinde üç şekilde bulunabilir. Bunların şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.



Şekil 7. 7 Karbonun polimer malzeme içinde dağılım şekilleri. (a) gelişigüzel, (b) düzenli ve (c) toplanmış dağılım.

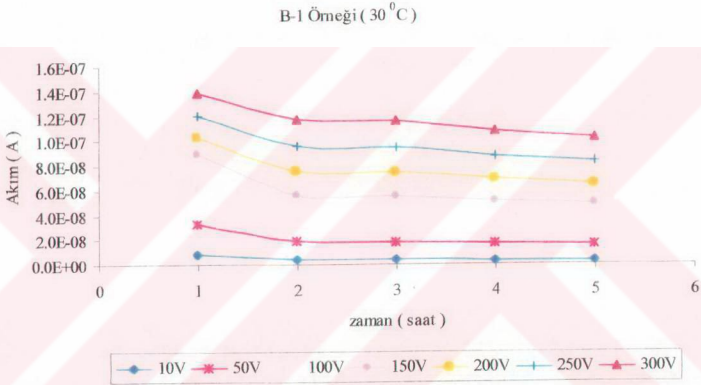
Karbon katkılı örnekler için yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri, saf örnekler için de yapıldı. Bahsedildiği gibi, aynı malzemeden kesilen örneklerin farklı morfolojilere sahip olmasından dolayı I-V eğrilerinin yine aynı davranış biçiminde fakat farklı eğimlerde olduğu görüldü (Şekil 7.8).



Şekil 7. 8. 30 °C'de iki farklı örneğe ait I-V grafikleri.

Yapılan karşılaştırmalar, örnekler arasındaki bu farklar dikkate alınarak yapılmıştır. Bu deneylerdeki değişimler sayısal olarak değil davranış biçimi olarak karşılaştırılarak yorumlandı.

Farklı sıcaklıklar için hazırlanmış örnekler genel olarak baktığımızda, bir saat arayla yapılan taramalar akımı daha karalı hale getirmiştir Şekil 7.9, bu örneklerden 30 °C'ye ait olan grafiği göstermektedir.

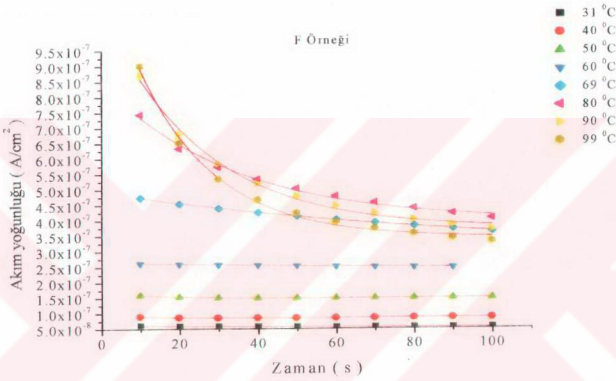


Şekil 7. 9. Sabit 30 °C' de ölçümü alınan örneğin belirli gerilimlerde akımın zamana göre değişimi.

Şekil 6.30'da I(V) değişimi verilen örneklerin her biri için I(t) davranışı incelendiğinde, yüksek gerilimlere doğru gidildikçe I-t azalması oldukça exponansiyel değişim vermektedir. 60 °C' den sonraki örneklerin I(V) davranışlarının tümü de belirli gerilimden sonra omikten sapma göstermektedir. Omik davranıştan sapmaya neden sıcaklık ve gerilimdir. Sıcaklık arttıkça omik davranış gösteren gerilim sınırı da giderek aşağıya düşmektedir.

Bütün bu deneylerden, örneklerin sabit gerilim altında belirli sıcaklıklarda akım ölçümlerinin alınması gerektiği sonucu çıkarıldı. Deneyde, örnek 100V sabit gerilim

altında iki dakika boyunca tutularak akım ölçümleri alındı ve sıcaklık artırılarak bu işlem tekrarlandı. Şekil 6.33, belirli sıcaklıklarda akımın zamana bağlı değişimi gösterir. Grafikte, düşük sıcaklıklarda akım zamana göre kararlı kalırken sıcaklık yükseldikçe exponansiyel bir azalma olduğu görülmektedir. Bu azalma, exponansiyel bir fonksiyona fit edilerek Şekil 7.10'da gösterilmektedir.



Şekil 7.10 . Sabit 100V gerilim altında karbon katkılı PVDF-HFP örneğinin akım yoğunluğunun zamana göre değişimi.

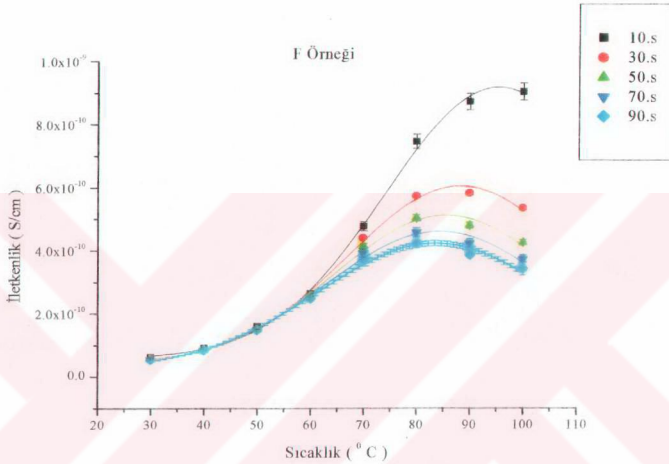
Karbon katkılı PVDF-HFP örneğinin akım yoğunluğuna karşı zaman davranışına uygun exponansiyel fonksiyon;

$$J = J_0 + A_1 \cdot e^{-t/\alpha} \quad (7.1)$$

şeklindedir. Burada J_0 , A_1 ve α birer sabittir.

Sabit 100V gerilim altında karbon katkılı PVDF-HFP için iletkenlik-sıcaklık grafiğinde (Şekil 6.34) iletkenlik değerleri yaklaşık 60 °C' ye kadar aynı çıkmıştır bu sıcaklıktan sonraki sıcaklıklarda farklılaşma (çatallaşma) göstermişlerdir. Şekil

6.34. sistematik bir davranış gösterdiğinden dolayı, iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi sabit bir potansiyel altında sıcaklık ve zamana bağlı olarak ifade edildi. Deneysel verilere en uygun fonksiyon :



Şekil 7.11 Sabit 100V' ta karbon katkılı PVDF-HFP'nin belirli zamanlarda iletkenlik-sıcaklık fonksiyonuna uyan Gauss fit eğrileri.

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(T-T_c)^2}{w^2}} \quad (7.2)$$

şeklindedir. σ_0 ve A birer sabit, w oluşan pikin genişliği, T yatay eksene karşılık gelen sıcaklık ve T_c pikin maksimumuna karşılık gelen sıcaklık değeridir. Bütün ölçüm zamanları için T_c ile w hemen hemen sabit; σ_0 ile A değerleri zamana karşı exponansiyel azalan bir fonksiyon dağılımı gösterdi. Bu nedenle T_c ile w' nın ortalamaları alınarak σ_0 ile A parametreleri için de zamana bağlı uygun fonksiyon bulunarak Denklem 7.1'de yerine yazıldı.

A parametresine uygun zamana bağlı fonksiyonun;

$$A(t) = A_0 + A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} \quad (7.3)$$

şeklinde olduğu tespit edildi. Burada $A_0 = 2,23329 \cdot 10^{-8}$, $A_1 = 4,18517 \cdot 10^{-8}$ ve $\tau_1 = 17.18226$ dir.

y_0 parametresine uygun zamana bağlı fonksiyon için;

$$\sigma_0(t) = y_1 + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2} \quad (7.4)$$

şeklinde olduğu tespit edildi. Burada $y_1 = 2,37881 \cdot 10^{-11}$, $A_2 = 4,04264 \cdot 10^{-11}$ ve $\tau_2 = 50,84361$ dir.

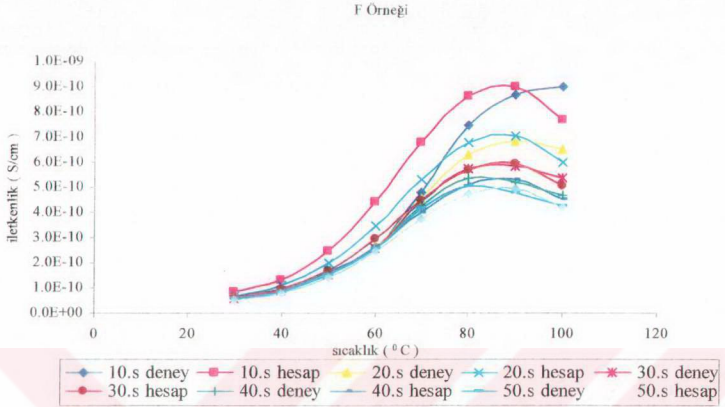
$A(t)$ ve $y_0(t)$, denklem 7.1'de yerine yazıldığında karbon katkılı PVDF-HFP için iletkenliğin zamana bağlılığı için;

$$\sigma = (y_1 + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2}) + \frac{(A_0 + A_1 \cdot e^{-t/\tau_1})}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot \left(e^{-\frac{2(T-T_c)^2}{w^2}} \right) \quad (7.5)$$

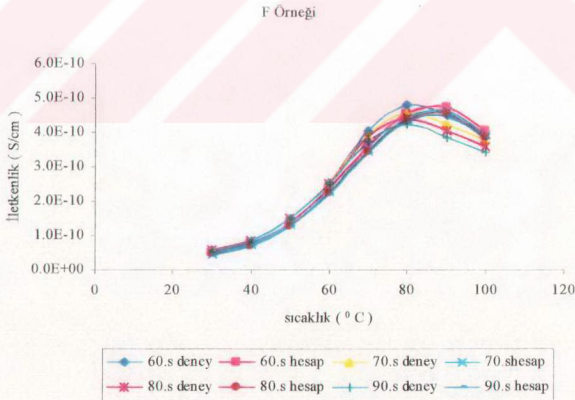
elde edildi. y_1 , A_2 , τ_2 , A_1 , τ_1 , w ve T_m (pik merkezine karşılık gelen sıcaklık değeri) birer sabit olduklarına göre, iletkenlik ifadesinin sade biçimi aşağıdaki gibi olur:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \sigma_1 \cdot e^{-\alpha(T-T_c)^2} \quad (7.6)$$

Şekil 7.12 ve Şekil 7.13'de deneysel verilerle kuramsal verilerin grafikleri karşılaştırılmaktadır.

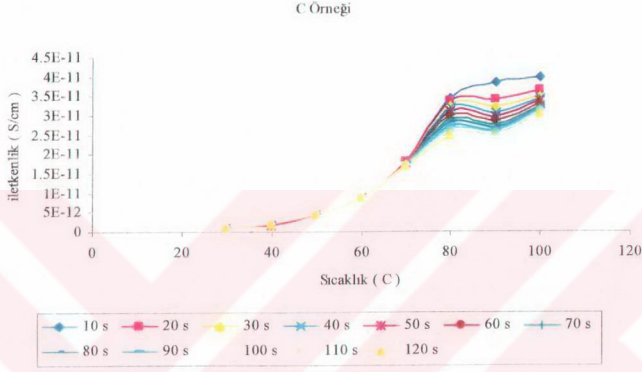


Şekil 7. 12 Sabit 100V'ta 10 ile 50. saniyeler arasında karbon katkılı PVDF-HFP' in iletkenliği için deneysel ve kuramsal değişimler.



Şekil 7. 13 Sabit 100V'ta 60 ile 90. saniyeler arasında karbon katkılı PVDF-HFP' in iletkenliği için deneysel ve kuramsal değişimler.

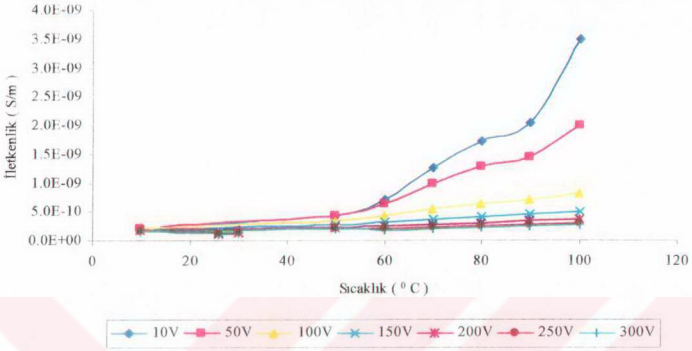
Aynı şekilde 100V'ta ölçümü alınan saf örnek ile bütün sıcaklıklarda 10V-300V ölçümlerinin tek örnek üzerinde yapıldığı saf ve karbon katkılı örnekler için iletkenlik-sıcaklık grafikleri aşağıdaki Şekil 7.14 ve Şekil 7.15'te görülmektedir.



Şekil 7.14 Sabit 100V gerilim altında saf PVDF-HFP örneğinin belirli zamanlarda iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.

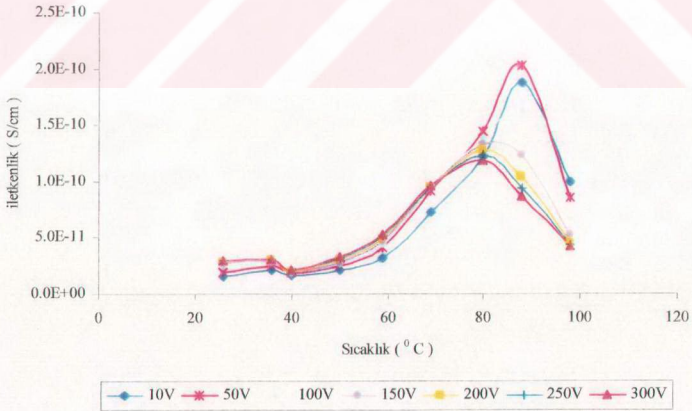
Şekil 7.12-Şekil 7.13 ile Şekil 7.14, her iki örnekte de iletkenliğin sıcaklıkla arttığını gösterir. Yani bu örneklerin bildiğimiz inorganik yarı iletkenlere benzer $\sigma (T)$ davranış sergilediğini görmekteyiz.

A Örneği



Şekil 7. 15 Karbon katkılı PVDF-HFP' nin belirli gerilimlerde iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.

C Örneği



Şekil 7. 16. Saf PVDF-HFP' nin belirli gerilimlerde iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.

Şekil 7.15 ve Şekil 7.16, tek örnek üzerinde yapılan ölçüm sonuçlarına ait $\sigma(T)$ değişimlerini göstermektedir. Aynı şekilde iletkenlik sıcaklığa göre bir artış gösterir; ancak saf PVDF-HFP örneğinde ~ 80 °C'den sonra azalma eğilimine geçmektedir. Bunun nedeni olarak yüksek sıcaklıklarda polimer malzemenin genişleyerek molekül zincirlerinin birbirinden giderek ayrılması gösterilebilir. Karbon katkılı örnek de belki daha yüksek sıcaklıklara gidilseydi bu davranışı gösterecekti.

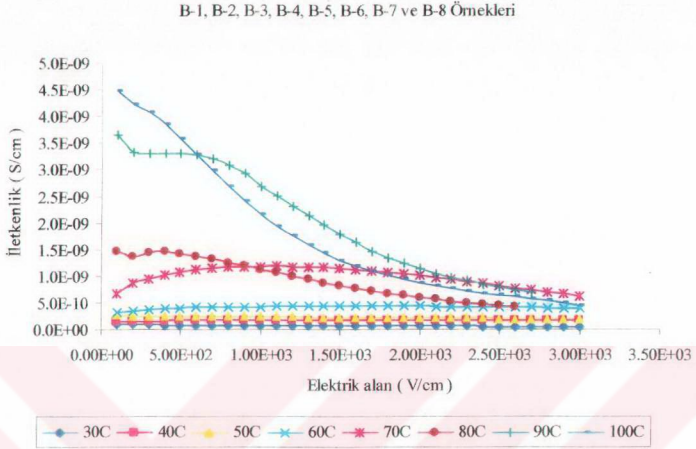
Karbon katkılı PVDF-HFP' deki karbonun, iletkenlikte nasıl bir rol oynadığını anlayabilmek için saf PVDF-HFP örneği hazırlanarak belirli sıcaklıklarda değişen gerilimlere göre akım ölçümleri alınmıştır (Şekil 6.35). Bu örnek Şekil 6.20 ile kıyaslandığında, aynı davranış biçimi görülmektedir. Sadece iletkenlik değerlerinde bir artış vardır. Dolayısıyla karbon sadece iletkenliği artırmada bir rol oynamıştır. Bununla beraber, I-V karakteristikleri büyük ölçüde karbon içeriğine bağlıdır. Oda sıcaklığındaki lineer olmayan I-V karakteristiğinin nedeni yüksek elektrik alanlarda elektron tünelleme (Bkz. Bölüm 5) olasılığından kaynaklandığı önceki çalışmalarda belirtilmişti (Feng ve diğ.,1998). Jiyun FENG ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları deneyde, düşük karbon miktarına sahip PVDF/HDPE'nin oda sıcaklığında lineer olmayan I-V karakteristiği göstermiş ve ayrıca karbon miktarı arttıkça oda sıcaklığındaki I(V) karakteristikleri daha lineer hale gelmiştir; fakat bu deneyde çalışılan karbon katkılı PVDF-HFP oda sıcaklığında 3000 V/cm' ye çıkılmasına karşın lineer olmayan bir davranış göstermemiştir. Bu da oda sıcaklığında kullandığımız örnekte bahsedildiği gibi bir elektron tünelleme olasılığının olmadığını gösterir. Lineer I-V karakteristiğinin ise, belirtildiği gibi karbon parçacıklarının temasından kaynaklanan bir iletimden olma olasılığı yüksektir. Yüksek sıcaklıklara çıktığında ohmik davranıştan sapmalar için farklı mekanizmalar söz konusudur.

Sabit 100V gerilim altında ölçümü alınan saf PVDF-HFP örneğinin akım-zaman grafiğine bakıldığında katkılı PVDF-HFP ile aynı davranışları gösterdiği görülür. Sadece iletkenlik-sıcaklık grafiğinde iletkenlik değerleri 60 °C' ye kadar değil 70 °C' ye kadar aynı kalır.

Örneklerin gerilime ve sıcaklığa bağlı olmasından yola çıkılarak aynı koşullarda hazırlanan farklı örneklerle yapılan histerezis deneyleri polimerdeki gerilime yönlenmeyi açık bir şekilde ortaya çıkarmıştır.

Örneğe farklı sıcaklıklarda, ilk olarak 300V tan başlayarak 10V' a kadar gerilim uygulanıldı(Şekil 6.43.ve Şekil 6.44.).Daha sonra 10V' tan 300V' a çıkılarak akım ölçümleri alındı. İlk verilen yüksek gerilim polimer malzemenin yapısında değişimlere neden olduğundan 10V-300V ile 300V-10V taramasındaki gibi bir histerezis davranışı görülmedi. İster düşük gerilimlerle ister yüksek gerilimlerle alan uygulansın, PVDF-HFP kalıcı polarizasyon göstermektedir ve bu kalıcı polarizasyon önemli derecede HFP içeriğine bağlıdır. Genellikle bir çok ferroelektrik polimer yarı kristalindir ve düzensiz şekillerde polar kristallerden oluşur. PVDF zincirlerindeki CF_3 grupları, kristalin bölgelerde dipollerin yeteneğini artıran kristal kusurları gösterir. HFP içeriğinin artmasıyla kristallik oranı azalır. Örneklerdeki polarizasyon, örneğin işlem yöntemine, kristallik derecesine, moleküler yönelmenin derecesine, polarizasyon koşullarına ve örneğin termal geçişine bağlıdır (Ambalangodage,2000).

Örneklerin dielektrik ölçümlerine bakıldığında (Şekil 6.14-6.15) 300-400K arasında tüm frekanslar için geçiş bölgesidir. Dielektrik kayıp bu bölgelerde aşırı derecede artmaktadır. 250-350 K arasında (frekansa bağlı olarak) bir başka geçiş gözlenmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak oluşan moleküler hareket tamamen 300-400K arasındaki relaksasyon geçişinin işareti olan ani yükselmelerdir. Bu nedenle iletkenlik – elektrik alan davranışı farklı sıcaklıklarda farklı elektrik alan bağımlılığı göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda gerilim ne olursa olsun iletkenlik, yaklaşık 70 °C' ye kadar elektrik alandan bağımsızdır (omik karakter devam ediyor). Elektrik alanda az değişimler olsa bile tüm sıcaklık spektrumdaki iletkenliğe bakıldığında ve yüksek sıcaklıklardaki değişimle kıyaslandığında hemen hemen elektrik alandan bağımsızdır (Şekil 7.17).



Şekil 7. 17 B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6, B-7 ve B-8 örnekleri için belirli sıcaklıklarda iletkenliğin elektrik alan değışimi.

Bu ölçüm tekniğinde tarama yapılırken, bir önceki gerilimle yapılan ölçüm bir değeri etkilemektedir. Ön gerilimin etkisi sonucu oluşan moleküler hareket (dönme hareketi) relakse olmadan yani daha gerilimin etkisi devam ederken daha yüksek gerilimle ikinci bir ölçüm yapılması sırasında önceki ölçümün etkisi devam etmektedir. Bu nedenle bu şekilde yapılan I-V taraması, örneğin termal ve elektriksel enerjisinden dolayı belli bir süre, sürekli halde uyarılmış olması nedeniyle pek sağlıklı olmayacaktır.

Yüksek sıcaklıklarda omik karakterden büyük ölçüde sapmaların nedeninin bu tür etkilerin (yukarıda bahsedilen) daha fazla olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu nedenle, elektrik alanın sürekli olmamasının getirdiği sonuçları elemine etmek için sabit elektrik alan altında akımın sıcaklıkla değışiminin gözlenmesiyle iletkenlik-sıcaklık davranışı üzerinde durulmuştur.

Yapılan yorumlar, satın alınan karbon katkı PVDF-HFP kopolimerin içerisinde sadece karbon parçacıklarının olduğu düşünülerek yapılmıştır. Oysa X-ışınımı kırınım desenleri, karbon elementinden başka elementlerin de malzeme içinde olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. ABBRENT, S., PLESTİL, J., HLAVATA, D., LINDGREN, J., TEGENFELDT, J., WENDSJÖ, A., 2001. Crystallinity and morphology of PVDF-HFP based gel electrolytes. *Polymer*, 42, 1407-1416.
2. AHARONI, S.M., 1972. Electrical Resistivity of a Composite of Conducting Particles in an Insulating Matrix. *J. Appl. Phys.*, 43, 2463-2465.
3. BAYSAL, B., *Polimer Kimyası*. O.D.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara.
4. BIGG, D.M., 1979. Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Metal Fiber-Filled Polymer Composites. *Polymer Engineering and Science*, 19, 1188-1192.
5. BOUDIN, F., ANDRIEU, X., JEHOULET, C., OLSEN, I.I., 1999. Microporous PVDF gel for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 81-82, 804-807.
6. BROSTOW, W., KESELMAN, M., MIRONI-HARPAZ, I., NARKIS,M., PEIRCE,R., 2005. Effects of carbon black on tribology of blends of poly(vinylidene fluoride) with irradiated and non-irradiated ultrahigh molecular weight polyethylene. *Polymer*, 46, 5058-5064.
7. BUECHE, F., 1972. Electrical resistivity of conducting particles in an insulating matrix. *J. Appl. Phys.*, 43, 4837-4839.
8. CAPIGLIA, C., SAITO, Y., KATAOKA, H., KODAMA, T., QUARTARONE, E., MUSTARELLI, P., 2000. Structure and transport properties of polymer gel electrolytes based on PVDF-HFP and $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$. *Solid State Ionics*, 131, 291-299.
9. CHANDRASEKHAR, P.,1999. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic publishers, Netherlands.
10. CHEN, Y. -H., 2002. Preparation, microstructure, and electrochemistry of microporous polymer electrolytes based on poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene). Master's Thesis, National SunYat-Sen University.
11. CHODAK, I., OMASTOVA, M., PIONTECK, J., 2001. Relation Between Electrical and Mechanical Properties of Conducting Polymer Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1903-1906.
12. FAN, L., DANG, Z., NAN, C.-W., LI, M., 2002. Thermal, electrical and mechanical properties of plasticized polymer electrolytes based on PEO/P(VDF-HFP) blends. *Electrochimica Acta*, 48, 205-509.

13. FENG, J., CHAN, C.-M., 1998. Carbon Black-Filled Immiscible Blands of Poly (Vinylidene Fluoride) and High Density Polyethylene : Electrical Properties and Morphology. *Polymer Engineering and Science* 38, 10, 1649-1657.
14. HEANEY, M., B., 1997. Electrical transport measurement of a carbon-black-polymer composite. *Physica A*, 241, 296-300.
15. HUANG, -C. J., 2002. Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends. *Advances in Polymer Technology*, 21, 299-313.
16. JAYASURİYA, A. C., SCHEINBEIM, J.I., 2001. Ferroelectric behavior in solvent cast poly (vinylidene fluoride/hexafluoropropylene) copolymer films. *Applied Surface Science*, 175-176, 386-390.
17. JESZKA, J. K., SROCZYNSKA, A., BOITEUX, G., HO-HOANG, A., LAMAİRE, M., FACHE, F., KRYSZEWSKI, M., 1996. Electrical Properties of Heterojunctions of PVDF- C₂F₃H/Polypyrrole Composites with p- or n-Doped Silicon. *Advanced Materials for Optics and Electronics* 6, 348-352.
18. KARA, S., 1992. Termoçift Kontrollü Sayısal Termometre ve Sıcaklık Kontrol Aleti Yapımı (Deneysel). Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Bitirme Çalışması.
19. KIM, K.M., KO, J.M., PARK, N.G., RYU, K.S., CHANG, S.H., 2003. Characterization of poly (vinylidene fluoride -co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolyte filled with rutile TiO₂ nanoparticles. *Solid State Ionics*, 161, 121-131.
20. LIU, Y., LEE, J.Y., HONG, L., 2002. Synthesis, characterization and electrochemical properties of poly (methyl methacrylate)-grafted-poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) gel electrolytes. *Solid State Ionics*, 150, 317-326.
21. MALMONGE, L.F., MALMONGE, J.A., SAKAMOTO-, W.K., 2003. Study of pyroelectric activity of PZT/PVDF-HFP composite. *Materials Research*, 6, 469-473.
22. MOHANRAJ, G., T., CHAKI, T., K., CHAKRABORTY, A., KHASTGIR, D., 2004. Effect of Some Service Conditions on the Electrical Resistivity of Conductive Styrene-Butadiene Rubber- Carbon Black Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2179-2188.
23. ÖZKAZANÇ,E., 2005. PVDF (Polivinilidin Florür)'de Moleküler Yönelmenin Dielektrik Özellikler ve Relaksasyon Geçişlerine Etkisi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
24. PARK, C.-K., KAKIRDE, A., EBNER, W., MANIVANNAN, V., CHAI, C., IHM, D. -J., SHIM, Y. -J., 2001. High temperature stable lithium-ion polymer battery. *Journal of Power Sources*, 97-98, 775-778.

25. SAÇAK, M., 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
26. SAIKIA, D., KUMAR, A., 2004. Ionic conduction in P(VDF-HFP)/PVDF-(PC+DEC)-LiClO₄ polymer gel electrolytes. *Electrochimica Acta* 49, 2581-2589.
27. SAITO, Y., KATAOKA, H., CAPIGLIA, C., YAMAMOTO, H., 2000. Ionic Conduction Properties of PVDF-HFP Type Gel Polymer Electrolytes with Lithium Imide Salts. *J. Phys. Chem. B*, 104, 2189-2192.
28. SEANOR, D.A., 1982. *Electrical Properties of Polymers*. Academic Pres, New York.
29. SHIN, J.H., JUNG, S.S., KIM, K.W., AHN, H.J., 2002. Preparation and Characterization of plasticized polymer electrolytes based on the PVDF-HFP copolymer for lithium/sulfur battery. *Journal of Materials Science*, 13, 727-733.
30. SINGH, H. P., SEKHON, S.S., 2003. Conductivity behaviour of proton conducting polymer gel electrolytes with PVDF-HFP. *European Polymer Journal*, 39, 93-98.
31. STEPHAN, A. M., SAITO, Y., 2002. Ionic conductivity and diffusion coefficient studies of PVDF-HFP polymer electrolytes prepared using phase inversion technique. *Solid State Ionics*, 148, 475-481.
32. STEPHAN, A. M., TEETERS, D., 2003. Characterization of PVDF-HFP polymer membranes prepared by phase inversion techniques I. Morphology and charge-discharge studies. *Electrochimica Acta*, 48, 2143-2148.
33. TANG, H., CHEN, X., TANG, A., LUO, Y., 1996. Studies on the Electrical Conductivity of Carbon Black Filled Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 383-387.
34. WU, G., ZHANG, C., MIURA, S.A., ASAI, S., SUMITA, M., 2001. Electrical Characteristics of Fluorinated Carbon Black-Filled Poly(vinylidene fluoride) Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 1063-1070.
35. YACUBOWICZ, J., NARKIS, M., 1990. Electrical and Dielectric Properties of segregated Carbon Black- Polyethylene Systems. *Polymer Engineering and Science*, 30, 459-468.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Almanya’da doğdu. İlk, orta ve lise (Yabancı Dil Ağırlıklı) eğitimini Trabzon’un Sürmene ilçesinde tamamladı. 1999 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2003 yılında mezun oldu. Eylül 2003 tarihinde Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitimine başladı.

2003 yılında Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2005 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.