KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİTİYOFEN/BAKIR(II) ASETİLASETONAT KOMPOZİTLERİNİN YAPISAL, TERMAL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

Seda ERDÖNMEZ

KOCAELİ 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİTİYOFEN/BAKIR(II) ASETİLASETONAT KOMPOZİTLERİNİN YAPISAL, TERMAL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

Seda ERDÖNMEZ

Yrd.Doç.Dr. Ersel ÖZKAZANÇ **Danışman, Kocaeli Üniv.**	.....
Prof.Dr. Kadir ESMER **Jüri Üyesi, Marmara Üniv.**	.....
Doç.Dr. Erdoğan TARCAN **Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**	.....
Doç.Dr. Mehmet YILMAZ **Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**	.....
Doç.Dr. Yusuf ATALAY **Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.**	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 02.07.2012

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

1900'lü yılların ortalarından itibaren büyük bir gelişim gösteren polimerik malzemeler, istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olacak şekilde üretilebilmesi ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle, birçok malzemenin yerini almış durumdadır. İlk kullanımlarından bu yana, elektriksel yalıtkan maddeler olarak bilinen polimerlere iletken özellik sağlayan çalışmalar sonrasında, iletken polimerlerin metallerin yerine kullanılabileceği düşünülmüştür.

Çok geniş uygulama alanlarına (entegre devreler, şarj edilebilir piller, sensörler, transistörler vs.) sahip iletken polimerlerin özelliklerini daha da geliştirmek amacıyla son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle, farklı yöntemler ile sentezlenen iletken polimerler içerisine çeşitli katkılama işlemleri yapılarak, teknolojik uygulamalar için yapısal ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmaktadır.

Bu çalışmada, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ötürü ilgi çekici iletken polimerlerden biri olan politiyofenin kimyasal polimerizasyonu sırasında ağırlıkça farklı oranlarda bakır(II) asetilasetonat katkılanmasıyla ile elde edilecek kompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışma süresince beni yönlendiren Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Ersel ÖZKAZANÇ'a (KOÜ.F.E.F) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Örnek hazırlama aşamasında yardımlarından dolayı Dr. Hatice ÖZKAZANÇ ve İmge BALCI'ya, laboratuarlarında bulunan AAS cihazından yararlanma imkânı sağlayan Yrd. Doç. Dr. Ümit AY'a, katkılarından dolayı Prof. Dr. Sibel ZOR ve Doç. Dr. Mehmet YILMAZ hocalarıma teşekkür ederim.

Bu tez Kocaeli Üniversitesi Araştırma fonu tarafından (2010/51 Nolu proje) desteklenmiştir.

Temmuz – 2012 Seda ERDÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. POLİMERLERİN YAPISI 3
1.1. Kimyasal Yapı 3
1.2. Fiziksel Yapı 5
2. POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ 8
2.1. Polimerlerin Isıl Özellikleri 8
2.1.1. Giriş 8
2.1.2. Camsı geçiş sıcaklığı 9
2.1.3. Isıl bozunma sıcaklığı 12
3. POLİMERLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ 13
3.1. Giriş 13
3.1.1. Elektriksel iletkenlik 13
3.1.2. Dielektrik delinme dayanımı 14
3.1.3. Dielektrik sabit ve dielektrik kayıp 14
4. İLETKEN POLİMERLER 21
4.1. Giriş 21
4.2. İletkenlik Mekanizması 22
4.2.1. Yük taşıyıcılar 24
4.2.2. Doplama 26
4.2.3. Sıçrama (Hopping) 29
4.3. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları 30
5. POLİTİYOFENİN GENEL YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ 32
5.1. Giriş 32
6. POLİMER KOMPOZİTLER 35
6.1. Giriş 35
6.2. Polimer Kompozitlerin Kullanım Alanları 36
7. MALZEME VE YÖNTEM 38
7.1. Kullanılan Kimyasallar 38
7.2. Politiyofen (PT) ve PT/$Cu(acac)_2$ Kompozitlerinin Kimyasal Sentezi 38
7.2.1. Politiyofenin kimyasal sentezi 38
7.2.2. PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin kimyasal sentezi 38
7.3. Kullanılan Cihazlar 39
7.3.1. Fourier çevrimli infrared spektroskopisi (FT-IR) 39
7.3.2. Atomik absorbsiyon spektrometresi (AAS) 39
7.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 39
7.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA) 40

7.3.5. LCR metre 40
8. BULGULAR VE TARTIŞMA 46
8.1. FTIR Sonuçları 46
8.2. AAS Sonuçları 48
8.3. Termal Analiz 50
8.3.1. DSC ölçümleri 50
8.3.2. TGA ölçümleri 51
8.4. Dielektrik Analiz 52
8.5. AC İletkenlik 57
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 59
KAYNAKLAR 61
ÖZGEÇMİŞ 64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak iri polimer moleküllerini oluşturması....3
Şekil 1.2. İki monomerden meydana gelen kopolimerin değişik düzenlemeleri 4
Şekil 1.3. Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri....5
Şekil 1.4. Etilenin iki uç konformasyonu; (a) perdeli, (b) dingin.... 6
Şekil 1.5. a) Yönlendirilmemiş amorf polimer, b) Yönlendirilmiş amorf polimer 7
Şekil 2.1. Amorf, yarı-kristal ve kristal maddelerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri 8
Şekil 2.2. Amorf, yarı–kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklık-özgül hacim değişimi 9
Şekil 2.3. Soğutma hızının camsı geçiş üzerine etkisi....11
Şekil 3.1. ε′ ve ε″ nün (a) elektrik alan ve (b) sıcaklığa bağlı değişim diyagramları....17
Şekil 3.2. İki dipol-grup (d.p.) kayıp bölgeli ve bir dipol-segmental (d.s.) kayıp bölgeye sahip polimerler için ε′ ve ε″ nün elektrik alan frekansına bağlılığı....19
Şekil 4.1. Bakırdan kuvarsa kadar olan malzemeler ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması 22
Şekil 4.2. (a) iletken, (b) yarıiletken ve (c) yalıtkan için band yapısı....23
Şekil 4.3. İletken polimerlerde konjugasyonunun band boşluğuna etkisi 24
Şekil 4.4. Uygun bir yükseltgeyici madde ile doplama sonucu politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler 25
Şekil 4.5. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doplama işlemi 26
Şekil 4.6. (a) doplanmamış, (b) az doplanmış ve (c) çok doplanmış iletken polimerlere ait band modelleri....27
Şekil 4.7. Bazı iletken, yarı-iletken ve yalıtkanların iletkenlik değerleri 28
Şekil 4.8. İletken polimerlerde yük taşıyıcılarının transferi (A: Zincir içinde yükün taşınması B: Zincir arasında yükün taşınması C: Partiküller arası yükün taşınması)....29
Şekil 4.9. İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları 31
Şekil 5.1. Politiyofenin kimyasal yapısı....32
Şekil 5.2. Tiyofenin polimerleşme mekanizması 33
Şekil 6.1. Kompozitlerin gruplandırılması....35
Şekil 6.2. (a) Lif ve (b) tanecik takviyeli kompozitlerin iç yapısı....36
Şekil 7.1. Politiyofenin reaksiyon mekanizması 38
Şekil 7.2. PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin reaksiyon mekanizması 39
Şekil 7.3. Hewlett-Packard HP 4284 A model LCR Metre 40
Şekil 7.4. Dielektrik ölçüm sisteminin genel görüntüsü....41
Şekil 7.5. Paralel plakalı kondansatör....42
Şekil 7.6. İdeal bir kapasitördeki akım-voltaj ilişkisi 42
Şekil 7.7. Kayıplı bir dielektrikte akımların gösterimi 43
Şekil 7.8. Kompleks dielektrik sabitinin vektör diyagramı....44

Şekil 8.1. a) PT ve $Cu(acac)_2$'ın, b) PT ve PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin FTIR spektrumları.....47
Şekil 8.2. C/θ-C'nin Langmuir adsorption çizimi.....49
Şekil 8.3. a) PT ve PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin DSC eğrileri, b) PT' in 1. ve 2. ısıtma eğrileri.....50
Şekil 8.4. PT'in TGA termogramı.....51
Şekil 8.5. PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin TGA termogramları.....52
Şekil 8.6. PT için üç farklı sıcaklıktaki ε′(f) ve ε′′(f) değişimleri.....53
Şekil 8.7. PT ile $FeCl_2$ (veya $FeCl_3$)'ün olası etkileşim mekanizması.....54
Şekil 8.8. a) 1kHz, b) 1MHz için belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin katkılama oranı ile değişimi.....55
Şekil 8.9. a)1kHz, b) 1MHz için belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin katkılama oranına bağlı değişimi.....56
Şekil 8.10. PT ile $FeCl_2$ (veya $FeCl_3$) ve $Cu(acac)_2$'ın olası etkileşim mekanizması.....57
Şekil 8.11. PT için iletkenliğin frekansa göre değişimi.....57
Şekil 8.12. a) 1kHz, b) 1MHz için belirli sıcaklıklarda iletkenliğin katkılama miktarına bağlı değişimi.....58

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 7.1. PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin sentez oranları.....39
Tablo 7.2. Ölçüm Fonksiyonları.....41
Tablo 7.3. LCR Metre ile ölçülen örneklerin kalınlık değerleri.....45
Tablo 8.1. AAS ile belirlenen demir ve bakır derişimleri.....48

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

C_P : Örneğin ölçülen sığası
D : Kayıp faktörü
ε : Kompleks permitivite veya dielektrik sabiti
ε_o : Boşluğun elektriksel geçirgenliği
ε' : Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı
ε'' : Kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmı
I_C : Kapasitörün akımı
I_K : Kayıp akımı
$\vec{P}$: Birim hacimdeki elektrik momenti veya toplam polarizasyon
R : Evrensel gaz sabiti
T_e : Erime sıcaklığı
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı
U : Aktivasyon enerjisi
$\aleph$: Elektriksel iletkenlik
$\sigma(f)$: İletkenlik
δ : Kayıp açı

Kısaltmalar

$Cu(acac)_2$: Copper (II) acetylacetonate (Bakır(II) asetilasetonat)
DSC : Differantial Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
FT-IR : Fourier Infrared Spectroscopy (Fourier İnfrared Spektrosmetresi)
PT : Polythiophene (Politiyofen)
TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)

POLİTİYOFEN/BAKIR(II) ASETİLASETONAT KOMPOZİTLERİNİN YAPISAL, TERMAL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Bu çalışmada, kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen politiyofen (PT)'e yine kimyasal yöntem kullanılarak ağırlıkça farklı oranlarda bakır(II) asetilasetonat ($Cu(acac)_2$) tuzu katkılanmıştır. Elde edilen PT ve kompozitlerinin karakterizasyonu Fourier infrared spektroskopisi (FT-IR) ve Atomik absorbsiyon spektroskopisi (AAS) ile, termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile, dielektrik özellikleri ise sıcaklığa bağlı olarak yapılan LCR metre ölçümleri ile incelenmiştir.

Kimyasal yöntem ile hazırlanan PT ve kompozitlerinin FT-IR spektrumlarında, tiyofenin karakteristik bandları net olarak gözlendi. AAS ölçümleri, standart yıkama işlemine rağmen örnekler içerisinde yükseltgeyiciden gelen demir iyonlarının kaldığını gösterdi. Ayrıca, yine AAS ölçümleri sonucu metal iyonlarının PT yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını ve PT ile aralarında zayıf bir elektrostatik etkileşme olduğu belirlendi. Söz konusu etkileşimler sonucu, DSC termogramlarında katkılama miktarına bağlı kaymalar gözlendi. Yapıdaki metal iyonlarının kükürt'ün elektron çiftleriyle oluşturduğu koordinasyona bağlı olarak, toplam dipol momentin azaldığı belirlendi. Frekanstan bağımsız olarak, iletkenliğin katkılama miktarının artmasıyla belirgin olarak azaldığı gözlendi.

Anahtar Kelimeler: Bakır(II) asetilasetonat, Dielektrik özellikler, Katkılama, Kimyasal polimerizasyon, Politiyofen.

STRUCTURAL, THERMAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE/COPPER(II) ACETYLACETONATE COMPOSITES

ABSTRACT

In this study, various amounts of copper (II) acetylacetonate ($Cu(acac)_2$) salt were doped onto chemically synthesized polythiophene (PT) by using again chemical polymerization method. Characterization of the obtained PT and its composites was made by Fourier infrared spectroscopy (FT-IR) and Atomic absorption spectroscopy (AAS). Thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and dielectric properties were investigated by LCR meter measurements depending on temperature.

In the FT-IR spectra of PT and its composites prepared by chemical method, characteristic thiophene bands were clearly observed. AAS measurements showed that iron ions coming from the oxidant remained in the sample in spite of the standard washing process. Also, it was determined by the AAS measurements that the metal ions were physically adsorbed onto PT surface and there was a weak electrostatic interaction between the metal ions and PT. As a result of these interactions, shifts were observed in the DSC thermograms depending on the doping level. It was determined that the total dipole moment decreased due to the coordination of the metal ions in the structure with the lone electrone pairs of the sulphur atoms. Independent from the frequency, it was observed that the conductivity decreased significantly with increasing doping level.

Keywords: Copper(II) acetylacetonate, Dielectric properties, Doping, Chemical polymerization, Polythiophene.

GİRİŞ

Günümüzde insanların barınma, beslenme, ulaşım, giyinme, eğlenme vb. alanlarda kullandıkları polimerler, monomer olarak bilinen bileşim ve yapı bakımından birbirinin aynı olan küçük ve basit moleküllerin birbirleri ile kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan büyük dev moleküllü maddelerdir.

Polimerler, insanlar tarafından asırlardır kullanılmasına rağmen, polimerik özellikleri XX.yy'ın başlarında fark edilmiş ve bu maddeleri sentezlemek ve özelliklerini incelemek için gerekli yöntemleri bulunması ile polimerler bağımsız ayrı bir madde grubu olarak kabul edilmişlerdir.

1930'lu yıllardan beri, özellikle II Dünya Savaşı sonrasında, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer, türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan bu maddelerin, insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de sürmektedir. Örneğin, Kevlar ve Nomex karışımından kurşungeçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan iyi olan poli(metil metakrilat)tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar üretilebilmektedir.

Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddeler olduğundan; kimya, tekstil, endüstri, fizik mühendisliği, tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken malzemelerdir (Saçak, 2002).

Polimerik kompozitler ise son yıllarda önemi artan bir başka malzeme grubudur. Polimerik kompozitler, istenilen amaca yönelik olarak farklı maddelerin belirli düzeyde bir araya getirilmesiyle oluşturulur. Kompozit oluşturmadaki temel amaç, farklı maddelerin iyi özelliklerini tek bir maddede toplamaktır. Polimerik kompozitler; korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay,

karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, hafif malzemeler olduğundan çok geniş kullanım alanına sahiptir. Polimerlerden üretilen kompozitler; uzay, havacılık, askeri vb. alanlarda çelik, titanyum gibi metallerin yerine; otomobillerin motor kaputu, tampon gibi parçalarında; ağırlığı azaltma ve titreşimlere dayanma özelliği sayesinde tenis raketleri ve hokey sopaları gibi spor aletlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Saçak, 2005).

Bu çalışmada, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ötürü ilgi çekici iletken polimerlerden biri olan politiyofenin kimyasal polimerizasyonu sırasında ağırlıkça farklı oranlarda bakır(II) asetilasetonat tuzu katkılanarak, PT/$Cu(acac)_2$ kompozitleri hazırlanmıştır. Bildiğimiz kadarıyla, ilk kez bu çalışmada sentezlenmiş olan söz konusu kompozitlerin sergileyeceği morfolojik ve fiziksel özelliklerin, hem farklı teknolojik uygulamalar hem de literatür açısından ilgi çekebileceği düşünülmüştür.

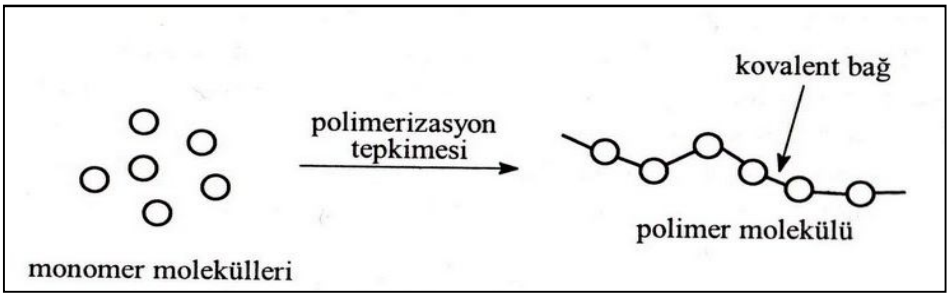
Çalışmanın ilk kısmında polimerlerin tanımı ve kullanım alanlarının tarihsel gelişimi açıklanmıştır. Ayrıca, polimerlerin yapısı, fiziksel ve elektriksel özellikleri, politiyofenin yapısı ve genel özellikleri ile polimer esaslı kompozitler hakkında bilgi verilmiştir. İkinci kısımda kullanılan deneysel yöntemlere değinilirken, üçüncü kısımda elde edilen sonuçların literatür karşılaştırması yapılmıştır. Dördüncü kısımda ise deneysel sonuçlar ve ilerde yapılabilecek çalışmalar için bazı öneriler verilmiştir.

1. POLİMERLERİN YAPISI

1.1. Kimyasal Yapı

Polimerler, monomer adı verilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllerdir.

Monomer molekülleri, Şekil 1.1'de gösterilen polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler.



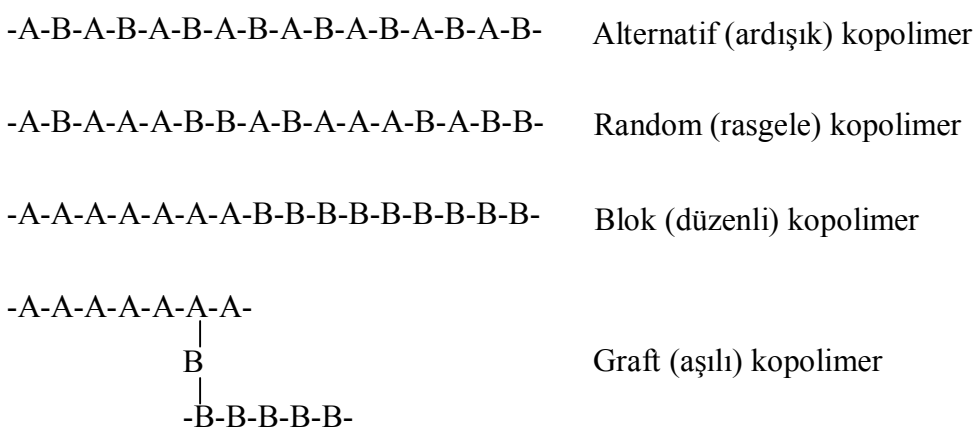
Şekil 1.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak iri polimer moleküllerini oluşturması (Saçak, 2002)

Polimerler, molekül zincirlerinin içerdiği monomerin türüne ve bunların dizilişine göre sınıflara ayrılırlar. Tek tür monomerden oluşan polimer zinciri homopolimer olarak adlandırılırken, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılır. Aynı cins monomerden oluşan homopolimerler en basit polimer türüdür. Bu polimerler;

$$X\,(A)_i\,Y \qquad (1.1)$$

kimyasal formülü ile gösterilirler. Burada; X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, A tekrarlanan birimi, i tekrarlanan birim sayısını göstermektedir. Bir homopolimer; doğrusal, dallanabilir veya üç boyutlu ağ yapısında olabilir (Baysal, 1981). Farklı monomerlerin düzensiz bir şekilde birleşmesiyle rasgele (random) kopolimerler meydana gelirken, bir düzen içinde şekillenmesiyle alternatif (ardışık), blok (düzenli), graft (aşılı) ve stereoblok kopolimerler meydana

gelmektedir. Alternatif kopolimerlerde monomer birimleri birbiri ardına dizilir. Blok kopolimerler, farklı homopolimerlerin uzun zincir segmentlerini içermektedir. Graft kopolimerlerde ise, ana polimer zinciri üzerinde dallanmış farklı bir monomere sahip zincir segmentleri bulunur (Şekil 1.2) (Van Krevelen 2000, Saçak 2002, Bower 2002).



Şekil 1.2. İki monomerden meydana gelen kopolimerin değişik düzenlemeleri (Van Krevelen 2000, Saçak 2002, Bower 2002)

Doğrusal (lineer) polimerler, ana zinciri üzerindeki atomlarda sadece yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir (Şekil 1.3). Bu polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu polimerler ise dallanmış (branched) polimerler olarak adlandırılır (Şekil 1.3). Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üstlerinde başka dallar da olabilir. Yan gruplar, yan dal değildir. Dallanmış polimerler genel olarak doğrusal polimerlere yakın özelliklere sahiptir. Örneğin dallanmış polimerler doğrusal polimerleri çözen çözücülerde çözünürler. Fakat kristallenme eğilimlerinin zayıflığı açısından da doğrusal polimerlerden ayrılırlar.

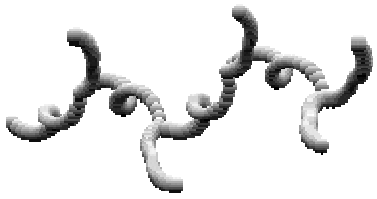
Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla birbirine kovalent bağlar ile bağlanmasıyla oluşan polimerlere, çapraz bağlı polimerler adı verilir. Bu polimerlerde, çapraz bağ sayısının fazla olması ağ–yapılı polimer yapısına yol açar

(Şekil 1.3). Çapraz bağlı polimerler çözünmezler fakat, uygun çözücülerde şişebilirler (Van Krevelen 2000, Saçak 2002, Bower 2002).



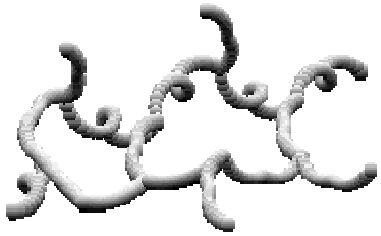
Doğrusal (Lineer) Polimerler

(a)



Dallanmış (Branched) Polimerler

(b)



Ağ (Network) Polimerler

(c)

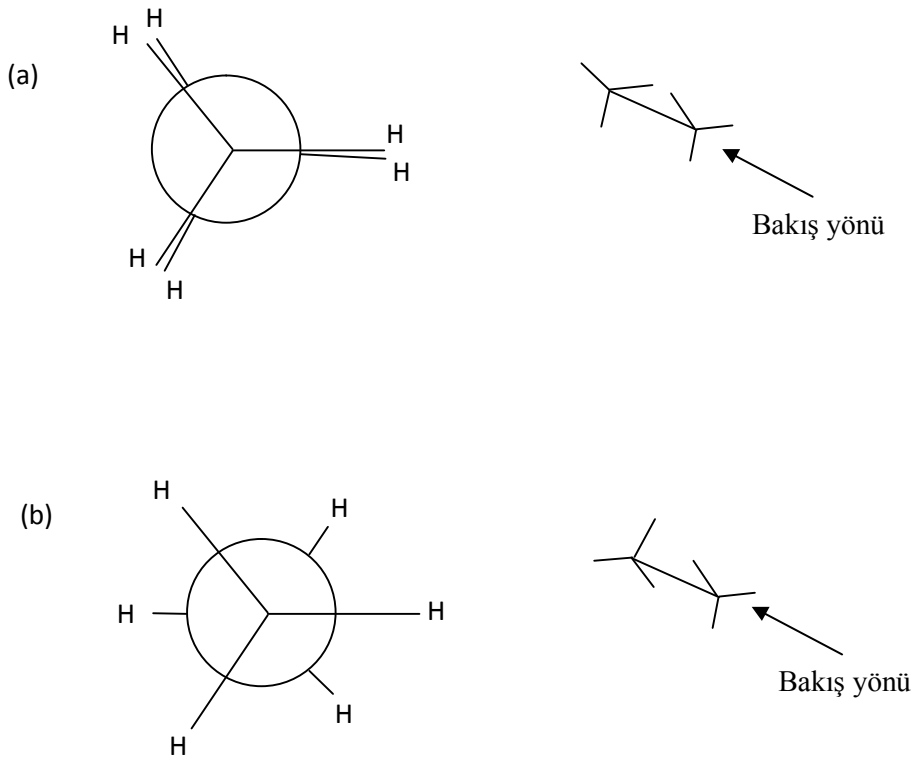
Şekil 1.3. Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri (Van Krevelen 2000, Saçak 2002, Bower 2002)

Bu farklı bağlanım türleri, polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen önemli faktörlerdir. Örneğin, sıcaklık ve basınç altında doğrusal polimerler yumuşarken çapraz bağlı ve üç boyutlu ağ yapısına sahip polimerler oldukça iyi ısı dayanımı gösterirler (Baysal, 1981).

1.2. Fiziksel Yapı

Polimerler, sahip olduğu uzun molekül zincirlerinin uzaydaki konumuna göre iki yönden incelenmelidir. Birincisi, komşu zincire bakılmaksızın tek bir zincirin düzlenimi (konformasyon ve geometrik izomeri), ikincisi ise zincirlerin birbirine göre düzenidir (yönelme ve kristalinlik).

Konformasyon izomeri, bir molekülün bağ kırılması olmadan tek bağlar etrafında dönmeyle alabileceği geometrilerin hepsini kaplar. Etan (CH_3-CH_3) gibi küçük bir moleküle C-C bağı doğrultusunda bakıldığında, C-C bağındaki dönmeye bağlı olarak her iki karbondaki üç hidrojenin konumu, diğer karbondaki üç hidrojene göre sürekli değişir (Şekil 1.4). C-C bağı etrafında dönmeler sırasında iki uç konformasyonla karşılaşılır. Bunlardan ilki, her iki karbondaki hidrojen atomlarının birbirlerini tam karşısına geldiği perdeli, diğeri ise birbirlerinden en uzak olduğu dingin haldir. Dingin konformasyon etilenin en kararlı halidir (Saçak, 2002).

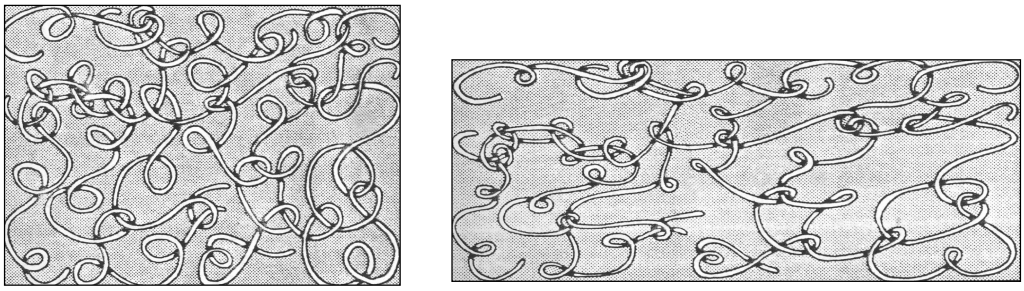


Şekil 1.4. Etilenin iki uç konformasyonu; (a) perdeli, (b) dingin (Saçak 2002)

Molekül zincirlerinin birbirine göre düzenlenişi göz önüne alındığında ise iki durum ortaya çıkmaktadır. Bunlardan biri yönelme, diğeri ise kristalinliktir. Çoğu polimer, zincir dizilimi bakımından hiçbir özellik taşımayan çok karmaşık bir yapıya sahiptir (Şekil 1.5a).

Bu tür polimerler amorf yapıdadır. Örneğin poli(metil metakrilat), polistiren bu tür polimerlerdir. Bu polimerler çekildiğinde molekül zincirleri çekme yönü boyunca dizilme eğilimi gösterirler. Dışarıdan zorlama ile az da olsa bir düzenin sağlandığı

böyle polimerlere yönelmiş amorf polimerler adı verilir. Moleküler yönelme optik ölçümlerle gözlenebilir. X- ışını kırınım teknikleri, yönelmiş amorf polimerler için üç boyutlu düzene ait hiçbir bilgi vermez. Yönelmiş polimerlere karışık yumakların uzaması olarak bakılabilir (Şekil 1.5b) (Özkazanç, 2005).



(a) (b)

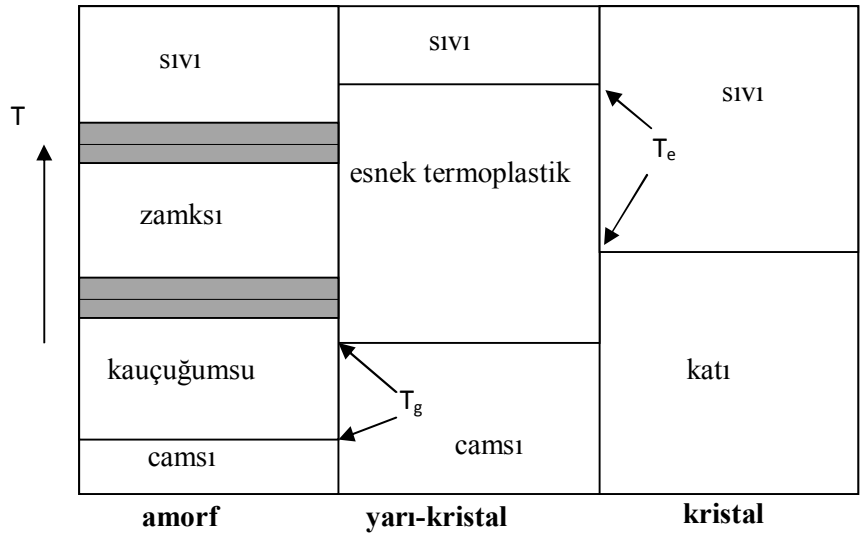
Şekil 1.5. a) Yönlendirilmemiş amorf polimer, b) Yönlendirilmiş amorf polimer (Ward 1971)

2. POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Polimerlerin Isıl Özellikleri

2.1.1. Giriş

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları kristal, yarı-kristal ya da amorf olmalarıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılgandır, ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellik gösterirler. Polimer, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılmaya devam ettirilirse kauçuğumsu davranıştan zamksı görünüme geçer ve yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı haline alır.

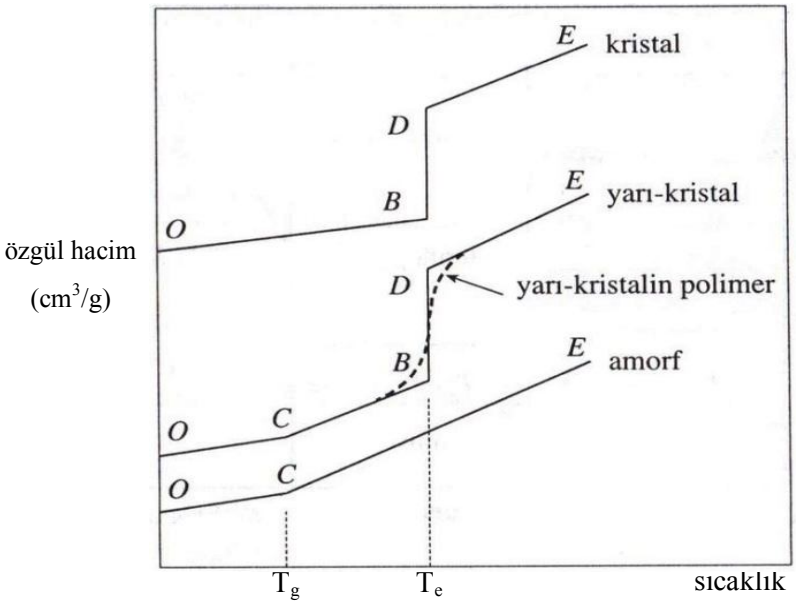


Şekil 2.1. Amorf, yarı-kristal ve kristal maddelerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri (Saçak, 2002)

Amorf ve kristal bölgeleri birlikte bulunduran yarı-kristal polimerler, camsı geçiş sıcaklığının altında amorf polimerler gibi kırılgandırlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belirli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına (T_e) ulaşıldığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler ise camsı geçiş göstermeden, belirli bir erime sıcaklığında erirler (Saçak, 2002).

2.1.2. Camsı geçiş sıcaklığı

Polimerlerdeki ısıl geçişler sırasında polimerlerin özgül hacim, özgül ısınma ısısı gibi bazı özellikleri değişir. Isıtılan veya soğutulan bir polimer örneğinin özgül hacmi izlenerek, camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığı bulunabilir. Şekil 2.2'de amorf, yarı–kristal ve kristal maddeler için sıcaklık-özgül hacim ilişkileri verilmiştir.



Şekil 2.2. Amorf, yarı–kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklık-özgül hacim değişimi (Saçak, 2002)

Tam kristal maddelerin özgül hacimleri erime noktasına kadar belli bir hızla artar (OB doğrusu), erime noktasına ulaşıldığında (B noktası) kristal yapı yıkılarak madde erir. Erime süresince kristal yapının tamamen bozulmasını sağlayacak ısı alınana kadar sistemin sıcaklığı sabit kalır ve sıvı faza geçildiğinde hacimde bir artış (BD doğrusu) gözlenir (su, bizmut, antimon dışında) (Saçak, 2002).

Amorf maddeler camsı geçiş sıcaklığının altında ısıtıldığında özgül hacim belirli bir hızla artar (OC doğrusu), camsı geçiş sıcaklığı aşıldığında özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir (CE doğrusu) ve sıcaklık özgül hacim doğrusunda bir kıvrılma gözlenir.

Örgülerinde kristal bölgelerin yanında amorf bölgelerde bulunduran yarı-kristal polimerlerin sıcaklık-özgül hacim grafikleri, amorf ve tam kristal maddelerin grafiklerinin birleşimine benzer. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında (C noktası)

polimer örgüsünde amorf bölgelerin katkısıyla özgül hacmin sıcaklıkla artış hızı yükselir (CB doğrusu), erime noktasına gelindiğinde (B noktası) polimerin kristal bölgeleri erir.

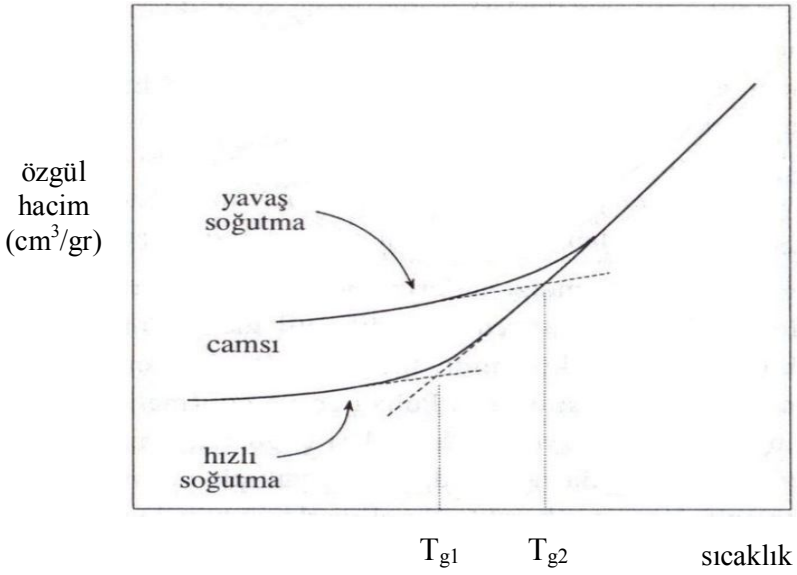
Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan polimerlerin amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar ötelenme, titreşim, makaslama gibi hareketlerini sürdürürken, eğilip bükülme türü hareketleri yapamazlar. Bu nedenle, dış etkiler altında biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlama durumunda kovalent bağlar üzeriden kırılırlar. Yarı-kristal polimerlerin zincirleri, kristal bölgelerin etkisinden dolayı kesme, koparma gibi bir etki yapılmadıkça erime noktasına kadar birbirlerinden ayrılmazlar. Bu nedenle, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları arasında esnek termoplastik davranışı gösterirler (Saçak, 2002).

Bir polimerin özelliği ve kullanım yeri, camsı geçiş sıcaklığıyla yakından ilişkilidir. Camsı geçiş sıcaklığının altında kullanılan polimerlerde, dışarıdan yapılan mekaniksel etkilerin zincir hareketleriyle karşılanmasıyla enerji polimer örgüsünde dağıtılır. Alışveriş poşetlerinin yapımında kullanılan polietilen (T_g= -100^{o}C) ve plastik su şişelerinin yapımında kullanılan poli(etilen teraftalat) (PET) (T_g= 80^{o}C) bu tip polimerlerdir.

Camsı geçiş sıcaklığı, "serbest hacim" kavramı üzerinden de yorumlanabilir. Polimerlerin kırılgan yapıdan yumuşak bir yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin eğilip bükülme hareketlerini gerçekleştirebilecekleri "serbest hacim" olarak ifade edilen bir hacme gereksinimleri vardır. Serbest hacmin sayısal değeri, toplam polimer hacminin yaklaşık %2,5'ine ulaştığında polimer zincirleri eğilip bükülme hareketlerini gerçekleştirebilirler. Bu anlamda camsı geçiş sıcaklığı, serbest hacmin toplam polimer hacminin %2,5'ine karşılık geldiği sıcaklık olarak da tanımlanabilir.

Polimerlerin soğutulma (veya ısıtılma) hızı camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Erimiş polimerlerin hızla soğutulmasında düşük camsı geçiş sıcaklıkları (T_{g1}), yavaş soğutulmasında yüksek camsı geçiş sıcaklıkları (T_{g2}) gözlenir. Hızlı soğutmada biraz daha zaman verildiğinde konformasyonlarını değiştirerek en az hacim kaplayacak şekilde düzenlenebilecek zincirlerin hareketleri engellenir. Bu durumda polimer zincirleri yeterince iyi paketlenmeye zaman bulamazlar ve zincirlerin arasında daha

fazla hacim kalır (serbest hacim). Böyle bir polimer tekrar ısıtıldığında daha düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olur. Erimiş polimerlerin hızlı soğutulmasıyla tamamen amorf polimerler elde edilebilir (Saçak, 2002).



Şekil 2.3. Soğutma hızının camsı geçiş üzerine etkisi (Saçak, 2002)

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı; kullanılan yöntemin türüne, polimer örneğinin hazırlanış biçimine, deney sırasındaki soğutma (veya ısıtma) hızından etkilenebileceği gibi polimerin kendi kimyasal ya da fiziksel özellikleri de camsı geçiş sıcaklığını değiştirebilmektedir. Polimer zincirlerinin eğilme-bükülme hareketlerini yapabilmeleri için gerekli serbest hacim, polimer zincirlerindeki bağlar etrafındaki dönmenin kolay olması ile azalmaktadır. Bu nedenle, bağlar etrafındaki dönme kolaylığı (veya zorluğu) ve serbest hacmin büyüklüğünü etkileyen özellikler camsı geçiş sıcaklığını da etkiler. Bu polimer özellikleri;

(i) Zincir esnekliği (veya zincir sertliği)
(ii) Yan grup
(iii) Dallanma ve çapraz bağ
(iv) Mol kütlesi

başlıkları altında toplanır (Saçak,2002).

2.1.3. Isıl bozunma sıcaklığı

Bir polimer yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında yapısındaki en zayıf kovalent bağlar kırılır ve polimer bozunmaya başlar. Polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık "ısıl bozunma sıcaklığı" olarak adlandırılır. Polimer moleküllerinin iriliğinden dolayı, polimerlerin buharlaştırılması için verilmesi gereken enerji polimerin yapısındaki kimyasal bağların kırılma enerjisinden her zaman yüksektir. Bu nedenle polimerler kaynamadan önce bozunurlar. Bozunmaya uğrayan polimerlerde bağ kırılmaları sonucu sistemden gaz çıkışı gözlenebilir, dış görünüşü ve rengi değişir. Ayrıca polimerin mekanik dayanım, uzama türü özellikleri de zayıflar.

Polimerlerin çoğu, ısı ile ilk kez şekillendirme sürecinde karşılaşır ve bu aşamada ısıl bozunma kaçılmaz olur. Yeniden şekillendirmeye uygun termoplastikler, atıkları toplanarak öğütüldükten sonra yeniden işlenirler ve bu ikinci şekillendirme sırasında yeni bir bozunma süreci başlar. Bu nedenle, ısıl bozunmanın etkilerini azaltmak amacıyla termoplastik atıklar %50 oranında yeni ürün ile karıştırılarak kaplanırlar (Saçak, 2002).

3. POLİMERLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

3.1. Giriş

Polimerlerin elektriksel özellikleri; elektrik iletkenlik, elektrik delinme direnci, dielektrik sabiti (veya permitivite) ve dielektrik kayıp gibi kavramlarla belirlenir. Polimerlerin dielektrik olarak seçiminde, bu kavramların elektrik alan frekansı ve ortam sıcaklığına bağlı olarak değişimleri önemli olduğundan bu özellikler her bir polimer için ayrıntılı olarak incelenmelidir (Özkazanç, 2005).

3.1.1. Elektriksel iletkenlik

Genelde polimerlerin elektriksel iletkenlikleri düşüktür. Polimerlerin elektriksel iletkenliği, yapı içindeki makromoleküller ile kimyasal bağı olmayan serbest iyonların varlığına bağlıdır. Elektrik yükünün taşınmasında molekül zincirlerinin katılımı uygun olmadığından polimerlerin iletkenliği; iyon kaynağı olarak görev yapabilen düşük moleküler kirliliklerin varlığına bağlıdır. Polimerlerin yapısında zincirlerin sert ve bükülmez olması, yüksek kristalinite ve yönelme olayları, zincirlerin birbirini etkilemesi, yük taşıyıcılarının serbest hareketlerini engellemekte ve polimerin düşük elektrik iletkenliğine neden olmaktadır.

Polimerlerin elektriksel iletkenliği genellikle 10^{-18} ile 10^{-7} Ω^{-1}m arasında değişmektedir. Bu değer sıcaklığın artmasıyla üstel bir şekilde artar. Camsı halde ise polimerlerin iletkenliği, 10^{-17} ile 10^{-11} Ω^{-1}m arasında değişir (Akkurt 1991, Tager 1978).

Polimerlerin elektriksel iletkenliği;

$$\aleph = Ae^{-\Delta U/RT} \tag{3.1}$$

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

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

3.1.2. Dielektrik delinme dayanımı

Bir dielektrik malzemenin (yalıtkanın) dielektrik özelliğini kaybettiği voltaj değeri, dielektrik delinme dayanımı olarak ifade edilir. Polar olmayan kirlilikler içeren polimerlerin yüksek dielektrik dayanıklılığa sahip oldukları deneysel olarak belirlenmiştir. Bunların oda sıcaklığındaki delinme dayanımları 10^5 ve 10^6 V/cm arasındadır. Polar gruplar içeren polimerler daha yüksek değerlere sahiptir (Tager 1978).

3.1.3. Dielektrik sabit ve dielektrik kayıp

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

Genel permitivite, elektrik alan içine konulan bir dielektriğin birim hacminde bir elektrik momentin oluşumu (yani polarizasyonun oluşumu) ile ilgilidir. Bir molekülde, pozitif ve negatif yüklerin gravite merkezleri birbiriyle orantılı olarak yer değiştirirse, molekül sabit bir dipol momente sahip olur. Böyle bir dipol, bir elektrik alan yokluğunda bile var olabilir. Sabit dipoller, kalıcı dipol momentlerin değerleriyle karakterize edilir. Sabit dipol değeri, yükler arası uzaklık ile yüklerin büyüklüğünün çarpımına eşittir (Özkazanç, 2005).

$$\vec{\mu}_o = q\vec{l} \tag{3.2}$$

Uyarılmış dipoller ise, dielektrik malzemenin bir elektrik alan içine yerleştirilmesiyle ortaya çıkarlar. Bu dipollerin her birinin momenti uygulanan alan şiddetiyle orantılıdır.

$$\vec{m} = \alpha\vec{E} \tag{3.3}$$

Burada α, polarize olabilirlik katsayısıdır. Birim hacimdeki molekül sayısı n olmak üzere, bu birim hacimdeki elektrik momenti (veya toplam polimerizasyon $\vec{P}$),

$$\vec{P}=n\vec{m}=n\alpha\vec{E} \tag{3.4}$$

ile verilir. Yüklerin yer değiştirmesinden kaynaklanan elektrik momenti, deformasyon momenti olarak ifade edilir. Bu, elektron kabuklarının deformasyonunun bir sonucudur. Bir dielektriğin, yönelme ve deformasyon momentlerinin toplamı toplam elektrik momentini verir.

$$\vec{P}=\vec{P}_{or}+\vec{P}_{def} \tag{3.5}$$

Elektron kabuklarının elastik deformasyonuna neden olan moment, hemen hemen anlık olarak ortaya çıkmaktadır (madde içinde 10^{-13}–10^{-14} s). Bu tür bir elektrik momentin oluşması ile ilgili dielektrik sabiti, Maxwell bağıntısı olarak bilinen ($\varepsilon'= n^2$) bir eşitlikle tanımlanır. Burada, n kırılma indisidir.

Polar olmayan dielektriklerde, polarizasyonun baskın tipi bu tip bir polarizasyondur. Polar dielektriklerde, toplam elektrik momentinde baskın olan yönelme kısmı çok daha yavaş olur ve bunun oluşumu, moleküler hareketin şiddetini doğrudan etkileyen sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık artışı ile moleküler hareketlilik yeteneği artar ve bu sebeple polar moleküllerin dış alan doğrultusunda yönelmeleri daha hızlı olur.

Ayrıca dipollerin termal hareketi artar ve bu artış, sıcaklığın yükselmesiyle azalan bir yönelme momentine neden olarak dipollerin yönelimini engeller. Dış alanın değişken olması durumunda, yönelme momenti dış alan frekansının ve moleküllerin istatistiksel olarak denge konumuna geri dönme zamanıyla ilişkili olan relaksasyon (gevşeme) zamanının bir fonksiyonu olacaktır (Tager, 1978).

Relaksasyon zamanı, sıcaklıkla üstel olarak değişir. Eğer numune sıcaklığı yeteri kadar yüksek değil ise (büyük τ) veya uygulanan alan periyodu çok kısa ise (yüksek ω), $\omega\tau >> 1$ olur. Bu durumda yönelme momentinin artışı için yeterli süre olmayacak ve dielektrik, polar olmayan bir davranış gösterecektir. Böyle bir dielektrikte deformasyon momenti etkili olur. Yüksek sıcaklıklarda ve düşük frekanslarda, yani

$\omega\tau << 1$ olduğunda yönelme momenti tamamen oluşur ve maksimum sıcaklık değerine ulaşır.

$\omega\tau \approx 1$ durumunda ise, herhangi bir anda uygulanan voltaj ve yönelme momenti (veya elektrik yer değiştirme vektörü) arasında bir faz kayması mevcuttur. Bu nedenle, yönelme momenti uygulanan dış alanın gerisinde kalır. Faz kayması, alışıla gelmiş olarak δ açısıyla karakterize edilir. Dielektrik kayıp, alan frekansı ve tanδ ile orantılıdır. Burada δ açısı, genellikle kayıp açı olarak adlandırılır. Dielektrik kayıp, tanδ'nın yanı sıra $\varepsilon''=\varepsilon'\tan\delta$ şeklinde kayıp faktörü ile de tanımlanabilir.

Matematiksel işlemde kolaylık sağlamak amacıyla, genel kompleks permitivite (ε) kavramı, ε' ve ε'''nün kompleks bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \tag{3.6}$$

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

Eğer bir elektrik alan içinde oluşan yönelme momenti eksponansiyel yasa ile ifade edilecek olursa, kompleks permitivitenin reel (ε) ve imajiner (ε'') kısımları için sırayla;

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \tag{3.7}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{3.8}$$

elde edilir. Burada ε_o, $\omega=0$ durumundaki permitiviteyi (yani sabit alandaki statik permitivite) ve ε_∞ ise polar bir gazda yüksek frekansa sahip bir alan içindeki permitiviteyi ifade eder (Tager, 1978).

Polarizasyon (P), kompleks permitivite ε, alan frekansı ω ve mol başına relaksasyon zamanı τ arasındaki ilişki;

$$P = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}\cdot\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N_A\left[\alpha + \frac{\mu_o^2}{3kT(1+i\omega\tau)}\right] \tag{3.9}$$

ile verilir.

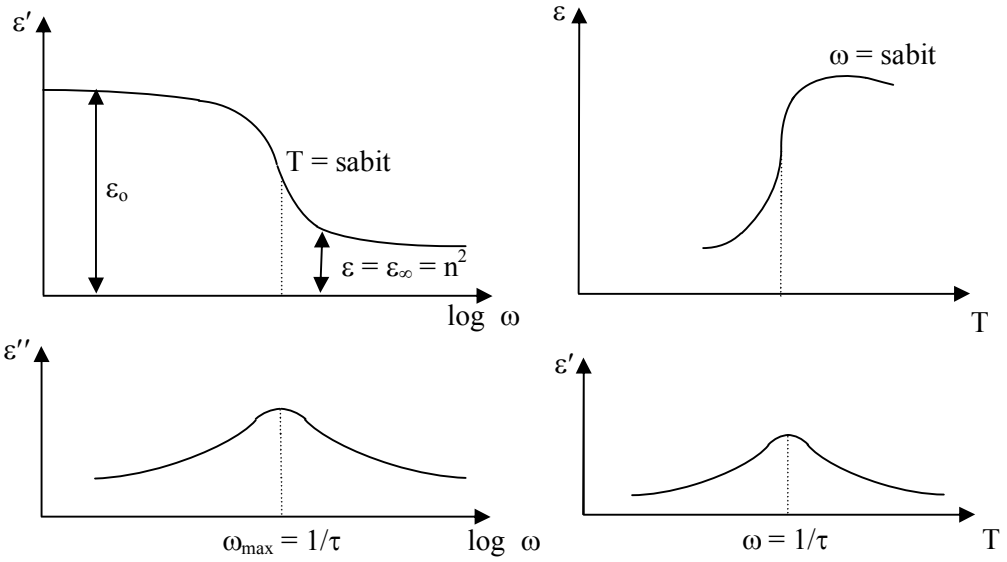
Burada M moleküler kütle, d yoğunluk, N_A avagadro sayısı, α polarize olabilirlik ve μ_o ise kalıcı dipol momentidir (Tager, 1978).

Denklem 3.9'dan görüldüğü gibi, sadece yönelme polarizasyonu (ikinci terim) alan frekansına bağlıdır. $\omega\tau >> 1$ için, payda çok büyük oldu ğundan ikinci terim ihmal edilecek kadar küçük olur. Bu durumda toplam polarizasyon, $P=\frac{4}{3}\pi N_A \alpha$ deformasyon polarizasyonuna eşit olur ve n kırılma indisi olmak üzere $\varepsilon = \varepsilon_\infty = n^2$ dir.

$\omega\tau << 1$ durumunda toplam polarizasyon,

$$P=\frac{4}{3}\pi N_A \left(\alpha+\frac{\mu_o^2}{kT}\right) \tag{3.10}$$

ile verilir. Bu durumda permitivite, maksimum statik değerine (ε_o) ulaşır. $\omega\tau = 1$ için $\varepsilon'(\log\omega)$ eğrisinde bir bükülme noktası ve $\varepsilon''(\log\omega)$ veya $\tan\delta(\log\omega)$ eğrisinde de bir maksimum görülmektedir (Şekil 3.1a). $\varepsilon'(T)$ ve $\varepsilon''(T)$ ya da $\tan\delta(T)$ değişimleri de benzer karakteristiğe sahiptir (Şekil 3.1b).



Şekil 3.1. ε' ve ε'' nün (a) elektrik alan ve (b) sıcaklığa bağlı değişim diyagramları (Tager 1978)

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

$$W=\frac{\aleph\, E^2}{8\pi} \tag{3.11}$$

ile verilmektedir. Burada E elektrik alan şiddetini, $\aleph$ dielektriğin sabit bir elektrik alan içindeki atık (kalıntı) akım tarafından belirlenen elektriksel iletkenliğini gösterir.

Denklem 3.11'den görülebileceği gibi, polar olmayan bir dielektrik içindeki enerji kaybı alan frekansından bağımsızdır ve $\aleph$, çok düşük bir değere sahiptir. W'nin değeri ise yüksek değildir. Bir polar dielektriğin birim hacim başına ısı şeklinde kaybolan elektromanyetik alan enerjisi, uygulanan alan frekansı (ω), ε′tanδ kayıp faktörü ve alan şiddetinin karesi ile orantılıdır;

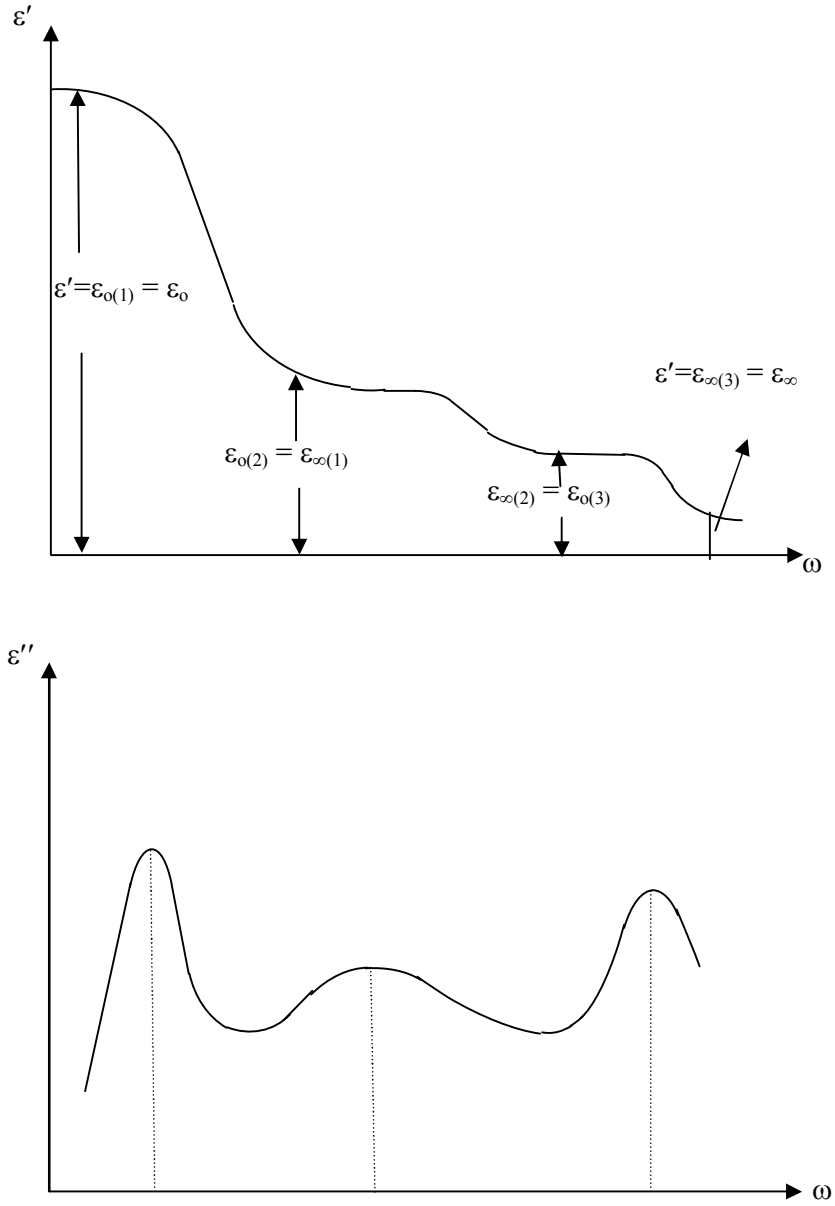
$$W=\frac{\omega E^2}{8\pi}\varepsilon'\tan\delta \tag{3.12}$$

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

Polimerlerin karakteristik bir özelliği, çok sayıda monomerik birimlerden oluşan zincir segmentlerinin bağımsız hareket edebilmesidir. Segmentlerin yanı sıra, daha küçük ve daha hareketli kinetik birimlerde polimerlerin içinde hareket etmektedir. Böyle kinetik bağımsız birimler, polar katkılar veya yan zincirler gibi özel atomik gruplar olabilir. Böyle grupların yönelme momentlerinin relaksasyon süresi, ana zincir segmentlerinin relaksasyon zamanından daha küçüktür. Bu nedenle, hemen hemen hareketsiz olan ana zincir segmentlerinde, kendi hareketliliklerini düşük sıcaklıklarda da devam ettirebilirler (Özkazanç, 2005).

Polar gruplar içeren bir polimer, bir elektrik alan içerisine yerleştirilirse segmentlerin ve daha küçük kinetik birimlerin yönelimi, alan frekansına bağlı olarak belirli relaksasyon zamanında, permitivite ile dielektrik kayıp değerlerinde bir artışla kendini gösterir. ωτ=1 durumuna karşılık gelen frekans ve sıcaklık aralığında, ε′′(ω)

eğrileri bir maksimumdan geçer ve ε′(ω) eğrisinde de bir bükülme noktası görülür (Şekil 3.2). Tüm polimerler için iki tip dielektrik kaybı belirlenmiştir. İlki, lastik gibi davranış gösterdiği camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, büyük molekül zincirlerin polar birimlerinin dönerek yönelmesiyle ilgilidir. İkinci dielektrik kayıp tipi, dipol-grup olarak adlandırılır ve polar grupların kendilerinin yönelmesinden kaynaklanır. Bu tür kayıplar genellikle, polimerin hem T_g sıcaklığının altındaki camsı halde hem de T_g'nin üzerinde kauçuksu durumda gerçekleşebilir.



Şekil 3.2. İki dipol-grup (d.p.) kayıp bölgeli ve bir dipol-segmental (d.s.) kayıp bölgeye sahip polimerler için ε′ ve ε″ nün elektrik alan frekansına bağlılığı (Tager 1978)

Genelde dipol-segmental kayıplar α ile gösterilmektedir. Dipol-grup kayıpları ise kayıp mekanizmasına bağlı olarak β,γ,δ gibi semboller ile gösterilir ve dielektrik relaksasyon olarak adlandırılırlar.

Eğer polimer yan zinciri içinde, elektrik alandaki yönelme yeteneği diğerinden bağımsız ve farklı relaksasyon zamanlarına sahip olan polar gruplar mevcutsa, tanδ-sıcaklık veya tanδ-frekans eğrilerinde iki dipol-grup kayıp maksimumu gözlenecektir. Örneğin, C=O ve C-Cl polar bağlarını içeren poli(β-kloroetilmetakrılat) yan zincirleri, bir metilen grubu ile ayrılır.

$$-\left[CH_2-C(CH_3)-\right]_n$$
$$\quad\quad\quad

4. İLETKEN POLİMERLER

4.1. Giriş

Polimerler ilk kullanımlarından bu yana iyi birer yalıtkan olarak bilinirler. Bu özellikleri ile yalıtkanlığın arandığı elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmışlardır. Metaller ise; çok iyi mekaniksel özelliklere ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Fakat polimerlere göre ağır ve pahalıdırlar. Ayrıca polimerler gibi kolay şekillendirilemezler.

Polimerler; kolay işlenebilmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları gibi üstün özelliklere sahiptir. Polimerlerin bu özellikleri ile metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini birleştirerek tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma alanı olmuştur (Saçak, 2002).

Bu amaçla yapılan ilk çalışmalar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanması ya da polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması şeklinde olmuştur. Fakat her iki yöntemde de polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korumakta ve sadece iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz görevi görmektedir. Ayrıca bu yöntemlerle polimerlere sadece belli düzeyde iletkenlik kazandırılabilir.

Bir polimerin, elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla ortaya çıkmıştır (Saçak, 2002). Poliasetilen, H. Shirakawa tarafından 1944'te, Zeigler Natta (K. Zeigler ve G. Natta; Nobel 1966 kimya ödülü) katalizörü kullanarak, asetilenden metalik görünümlü ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde bir film hazırlayana kadar siyah bir toz olarak bilinirdi. 1977 yılında H. Shirakawa, Alan J.Hegeer ve Alan G. MacDiarmid klor, brom veya iyot buharı ile yükseltgeme yaptıkları poliasetilen filmlerin iletkenliğini 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemlemişlerdir. Bu değer iyi bir yalıtkan olan

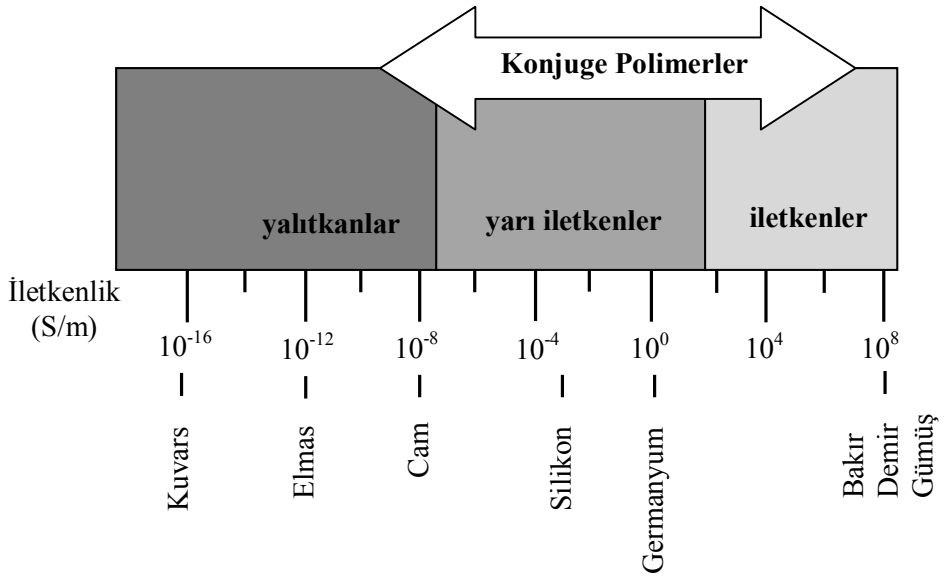
teflonun iletkenliği olan 10^{-19} S/m den çok yüksek ve gümüşün iletkenliği olan 10^{8} S/m'ye yakındır. Bu çalışma ile A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa 2000 yılı Nobel Kimya ödülünü almışlardır.

İyot ile katkılanmış poliasetilen filmleri yüksek iletkenlik gösterse de oksijen ve neme karşı dayanıklı değildir. Polianilin, polipirol, politiyofen gibi iletken polimerler katkılı biçime doğrudan sentezlenebilir ve havada çok kararlıdırlar. Bu nedenle polianiline göre düşük iletkenliklerine rağmen (10^{4} S/m) (ama birçok uygulama için yeterli) geniş olarak çalışılmaktadır (GYTE Organik Elektronik Araştırma Grubu, 2008).

4.2. İletkenlik Mekanizması

Elektrik akımı, elektronik (metalik) ve iyonik olmak üzere iki yolla iletilir. Elektrik akımının elektronlar yardımıyla iletilmesi elektronik iletkenlik, iyonlar yardımıyla iletilmesi iyonik iletkenlik olarak adlandırılır. İletkenliğin birimi 1/Ω = Siemens olmak üzere S/m'dir.

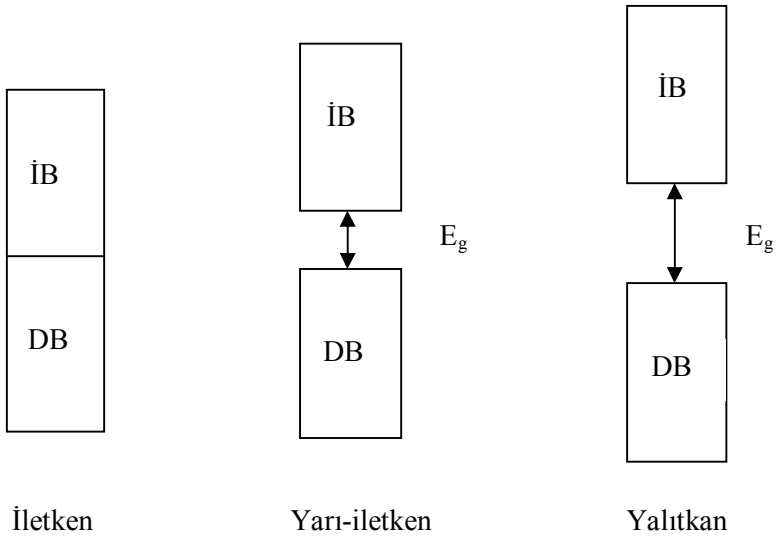
Maddeler iletkenliğin sayısal değerlerine göre yalıtkan, yarı iletken ve iletken (metal) olarak sınıflandırılabilir. Şekil 4.1'de bazı maddelerin S/m olarak iletkenlik değerleri verilmiştir (Deniz İş, 2009).



Şekil 4.1. Bakırdan kuvarsa kadar olan malzemeler ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması (Deniz İş, 2009)

Elektriği, elektronik yolla ileten metallerin iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. Fakat elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramsal yaklaşımlardan birisi olan band kuramı ile açıklanabilir (Saçak, 2002).

Band teorisinde mühim olan değerlik elektronlarının bulunduğu band (dolu band) ile iletim bandı (boş band) arasındaki enerji farkıdır. Elektronlar, bu enerji farkının büyüklüğüne göre dolu bandtan boş banda geçebilmektedir. Elektronların bu hareketi, maddede iletkenliği meydana getirmekte ve maddeler elektronların dolu bandtan boş banda geçebilme durumlarına göre yalıtkan, yarı-iletken ve yalıtkan özellik göstermektedir (Şekil 4.2).

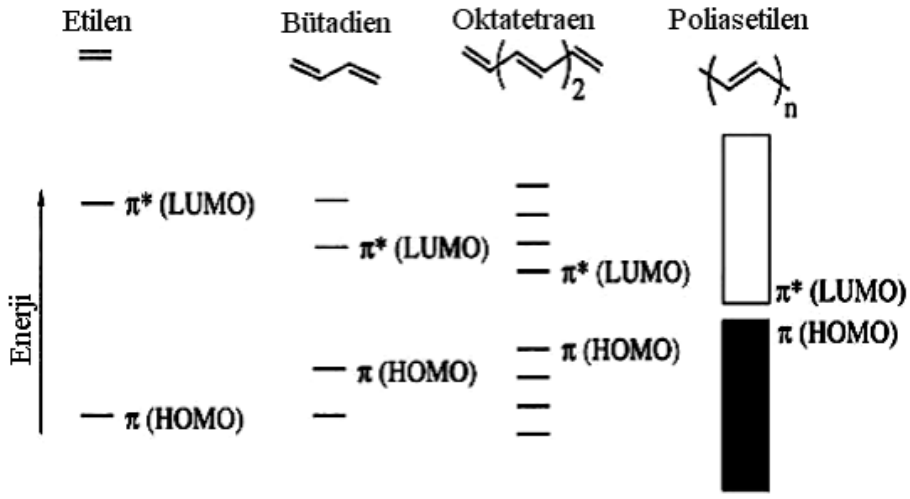


Şekil 4.2. (a) iletken, (b) yarıiletken ve (c) yalıtkan için band yapısı (Deniz İş, 2009)

Bu teoride; en düşük enerjili boş band (iletim bandı)(İB) ve en yüksek enerjili dolu band (değerlik bandı)(DB) arasındaki enerji farkı, band boşluğu (E_g) değerini vermektedir (Reynolds ve Skotheim, 1998). Buna göre bir maddenin iletkenliği, band boşluğu değerinin az veya sıfıra yakın olmasına bağlıdır. Bu değer, iletkenlerde hemen hemen sıfır iken yalıtkanlarda elektron geçişini engelleyecek ölçüde büyüktür. Bu nedenle yalıtkanlarda elektriksel iletkenlik söz konusu değildir. Yarı iletkenlerde ise, band boşluğu elektronların geçebileceği ölçüde olan 1–4 eV arasındadır. Bu enerji, görünür bölgedeki ışımanın enerjisine karşılık gelmektedir (Blasse ve Grabmaier, 1994). Bu nedenle, yarı iletken malzemeler genellikle renklidir (Deniz İş, 2009).

İletken polimerlerin genel özelliği ana zincir boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmektedir ve her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan "sigma" (σ) bağı içermektedir. Ayrıca, her çift bağ da daha zayıf (%30) ve daha az lokalize olmuş bir "pi" (π) bağı bulunmaktadır. Ancak, polimerin iletkenlik gösterebilmesi için sadece konjugasyon yeterli değildir. Konjugasyona ek olarak, elektronca zengin ya da fakir yük taşıyıcılarının (dopantların) polimere ilave edilmesi gerekir. Dopantların görevi malzeme içerisindeki elektron ve "hole" lerin sayısını arttırmaktır. Bir elektron eksikliğinin olduğu durum "hole" olarak adlandırılır. Böyle bir "hole" komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda yeni bir "hole" oluşmakta ve bu şekilde yükün uzun bir mesafeye göç etmesi sağlanmaktadır **(**GYTE Organik Elektronik Araştırma Grubu, 2008).

Konjuge polimerlerin band yapısı, π orbitallerinin zincir boyunca tekrarlanması ile oluşmaktadır. Konjugasyon arttıkça HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) seviyelerin arasındaki enerji farkları azaldığı için iletkenlik artar. Şekil 4.3'de bu durum gösterilmektedir.

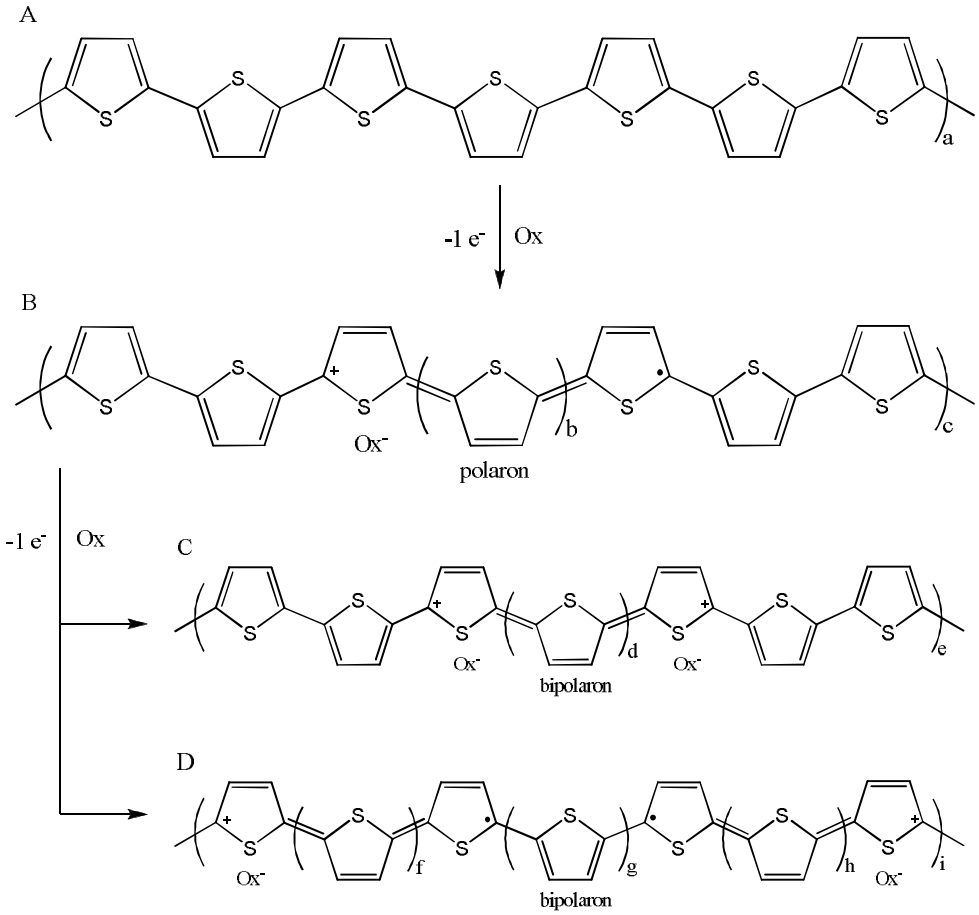


Şekil 4.3. İletken polimerlerde konjugasyonunun band boşluğuna etkisi (Deniz İş, 2009)

4.2.1. Yük taşıyıcılar

Konjuge polimerlerin iletkenlik mekanizması, polimer zinciri üzerindeki yüklerin hareketine dayanmaktadır. Yük taşıyıcılar, pozitif (p-tipi) ve negatif (n-tipi) yük taşıyıcılar olarak ayrılabilir. p-tipi taşıyıcılar polimerin yükseltgenmesini, n-tipi

taşıyıcılar polimerin indirgenmesini sağlarlar. Şekil 4.4'de politiyofenin p-tipi taşıyıcılarla yükseltgenmesi açıklanmıştır (Deniz İş, 2009).



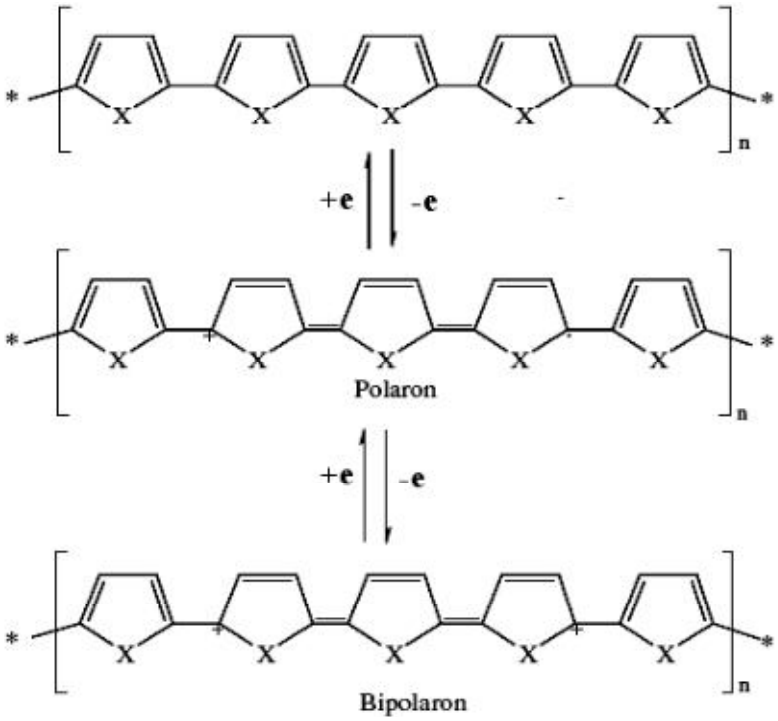
Şekil 4.4. Uygun bir yükseltgeyici madde ile doplama sonucu politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler (Deniz İş, 2009)

Politiyofen quidoinal ve aromatik olmak üzere iki mezomerik yapıya sahiptir (Chance ve ark., 1984). Yükseltgenmeye bağlı olarak politiyofende yapısal değişiklikler oluşmaktadır (Şekil 4.4A)(Janssen ve ark., 1998). Politiyofen polimer zinciri yükseltgendiğinde (p-tipi doplama)(Şekil 4.4B), elektronun değerlik bandından uzaklaşması ile polaron olarak isimlendirilen bir radikal katyon oluşur. Polaron, yapıdaki birkaç birim üzerinde kısmen delokolize olur (Şekil 4.4C). Polimer içinde karşıt iyonlar, elektronötralliğin sürdürülmesi için difuze olur. Polimer zinciri üzerinde ikinci bir polaronun meydana gelmesi ile bipolaron oluşarak (Şekil 4.4D) polimerin yükseltgenmesi devam eder. Bipolaronların çoğalması ile enerji düzeyleri üst üste örtüşür ve polimerin band boşluğunu daraltırlar. Polimerin indirgenmesi (n-tipi doplama) durumunda da benzer bir durum gerçekleşir, ancak burada enerji

düzeyleri iletkenlik bandının altındadır (Baudoin ve ark., 1989). Hem polaron hem de bipolaronlar, bir elektrik alanda polimer zinciri boyunca hareket edebilirler ve böylece elektriksel iletkenlik sağlanır (Deniz İş, 2009).

4.2.2. Doplama

Doplama olarak da bilinen bir safsızlığın polimer zincirine katılması ile polimerin elektriksel iletkenliği yalıtkan veya yarı iletkenlik değerinden (10^{-10}-10^{-5} S/cm), metalik iletkenlik değerlerine (1-10^{4} S/cm) kadar arttırılabilir. Doplama işlemi, bir indirgenden polimere veya bir polimerden yükseltgene elektron ilavesi (redoks yöntemi) sonucu gerçekleşir (MacDiarmid ve Heeger, 1979). Bu işlem, genellikle polimer zincirinin kimyasal yapısını değiştirmeyen tersinir bir işlemdir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doplama işlemi (Deniz İş, 2009)

İletken polimerler kimyasal ya da elektrokimyasal yolla doplanmaktadır. Kimyasal yolla doplama, uygun bir yükseltgen veya indirgenin polimerleşmesi sonucu gerçekleşirken, elektrokimyasal yolla doplama polimer filminin bir çözelti içinde, uygun potansiyele taranması ile yapılır (MacDiarmid, 2001).

Kimyasal doplama $FeCl_3$'ün sulu çözeltisi içinde ya da AsF_3, PF_3, I_2 gibi gazların reaksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Kimyasal doplama p-tipi doplama ya da n-tipi doplama şeklinde olabilir.

Bir polimerin I_2 ile yükseltgenmesi p-tipi doplamaya;

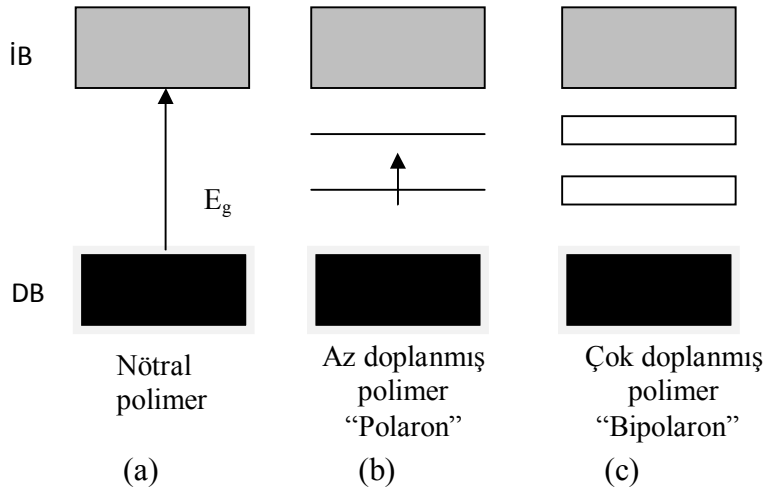
$$(poli)_n + 3/2nx(I_2) \longrightarrow [(poli)^{+x}(I_3^-)_x]_n \qquad (4.1)$$

Bir polimerin tetrahidrofuran çözeltisi içinde sodyum naflaid (Na^+Npt^-) ile doplanması n-tipi doplamaya;

$$(poli)_n + [Na^+(Npt)^-]_x \longrightarrow [(Na^+)_x(poli)_n^{-x}]_n + nx\,(Npt)^o \qquad (4.2)$$

örnek olarak verilebilir. Burada poli; bir π konjuge polimere, n; mer sayısına, x; polimer zincirinden karşıt iyonlara transfer olan yük miktarına karşılık gelmektedir.

Doplama düzeyi ayarlanarak polimerin doplanmamış (yalıtkan ya da yarı-iletken) hali ile tamamen doplanmış (yüksek iletken) hali arasındaki durumlar da kolaylıkla gözlenebilir (Şekil 4.6)



Şekil 4.6. (a) doplanmamış, (b) az doplanmış ve (c) çok doplanmış iletken polimerlere ait band modelleri (Deniz İş, 2009)

Doplama yönteminin kontrol edilmesi için en uygun yol, elektrokimyasal doplamadır. Bu işlemde, elektrot Konjuge polimerden elektron alır ya da polimere

elektron verir. Aynı zamanda yük dengesi için, elektrolit içindeki karşıt iyonlar da polimer zincirine difuze olurlar (MacDiarmid ve Heeger, 1979).

Kimyasal doplama gibi elektrokimyasal doplama da p-tipi ve n-tipi doplama şeklinde yapılabilir.

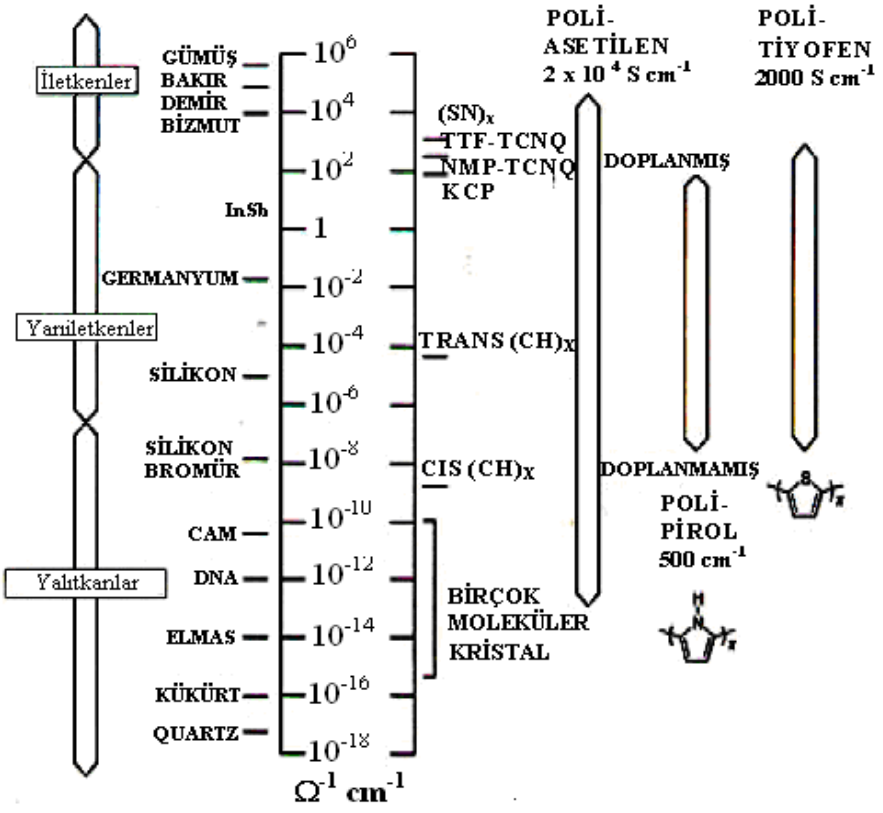
p-tipi doplamaya;

$$(poli)_n + ny[Li^+(BF_4^-)(sol'n)] \longrightarrow \left[(poli)^{+y}\left(BF_4^-\right)_y\right]_n + n\ yLi(elec'd) \qquad (4.3)$$

n-tipi doplamaya;

$$(poli)_n + nyLi(elec'd) \longrightarrow [(Li^+)_y(poli)^{-y}]_n + n\ y[Li^+(BF_4^-)](sol'n) \qquad (4.4)$$

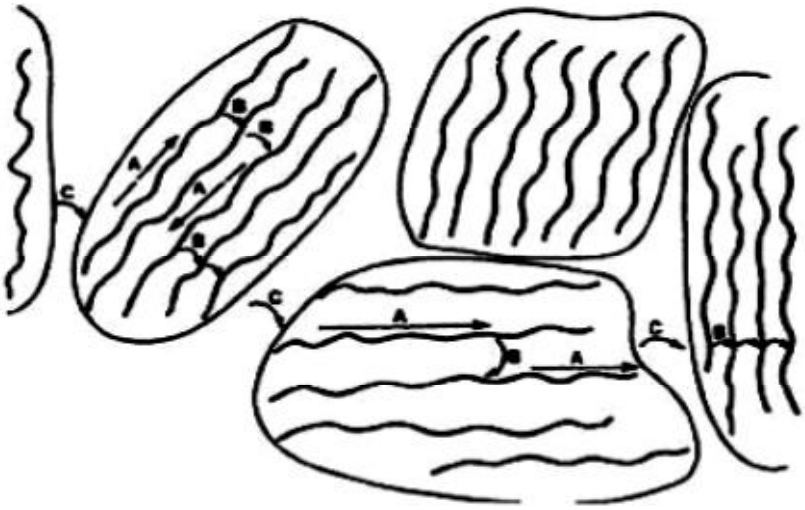
örnekleri verilebilir. Burada sol'n; çözeltiyi, elec'd, elektrotu ifade etmektedir. Şekil 4.7'de bazı iletken, yarı-iletken ve yalıtkanların iletkenlik değerleri ve diğer malzemelerle kıyaslamaları gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Bazı iletken, yarı-iletken ve yalıtkanların iletkenlik değerleri (Deniz İş, 2009)

4.2.3. Sıçrama (Hopping)

İletken polimerlerde, iletkenlik mekanizmasının açıklanmasındaki zorluk yük taşıyıcıların hareketinden kaynaklanmaktadır. Doplama işleminde meydana gelen potansiyel yük taşıyıcılarının iletkenliğe katkı sağlaması için hareketli olmaları zorunludur. Elektriksel yüklerin zincir boyunca hareketi, konjugasyon derecesine bağlı olan zincir içi taşınma (aynı zincir boyunca) (Şekil 4.8A) ya da, polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasına bağlı olan zincirler arası taşınma (bir zincirden diğerine sıçrama) (Şekil 4.8B) şeklinde olabilir. İletkenlik; zincir boyunca yük taşınması ile meydana gelebildiği gibi, aynı zincirin konjuge kısımları arasında elektronların sıçraması ile de meydana gelir (Şekil 4.8C).



Şekil 4.8. İletken polimerlerde yük taşıyıcılarının transferi (A: Zincir içinde yükün taşınması B: Zincir arasında yükün taşınması C: Partiküller arası yükün taşınması) (Deniz İş, 2009)

Bu durumda; yüklerin tüm hareketleri, zincir içi, zincirler arası ve partikül arası hareketler olarak sıralanabilir. Polimer ağı içindeki hareketlilik bu üç parametreden oluşur. Yani hareket (μ) ve buna bağlı olarak iletkenlik, hem mikroskobik (zincir içi ve zincirler arası) ve makroskobik (partikül içi) hareketlerle belirlenir.

İletkenlik mekanizmasını açıklayan çeşitli sıçrama modelleri geliştirilmiştir. Bunlar arasından Matt sıçrama modeline göre amorf yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği;

$$\sigma=\sigma_o \exp[-(T/T_o)]^{\gamma} \quad (4.5)$$

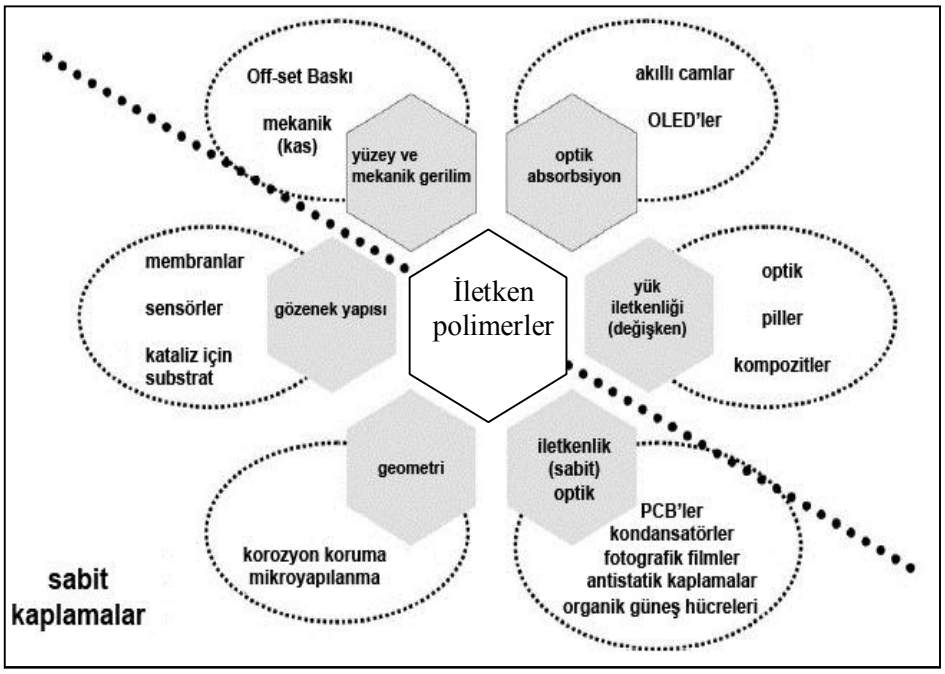
formülü ile belirlenir. Burada σ_o ve τ_o sabitler ve γ bir sayıyı ($1/4 \leq \gamma \leq 1/2$) ifade eder (Deniz İş, 2009).

4.3. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler elektronikte diyotlar, kapasitörler, alan etkili transistörler ve baskı devrelerinin üretiminde kullanılırlar. Poliasetilen, politiyofen, poliindol, polipiol, polianilin gibi birçok iletken polimer şarj edilebilir bataryalar için elektrot materyali olarak kullanılmaktadır. İletken poliheterosiklikler, elektrokromik monitörler ve termal akıllı pencereler için iyi birer adaydır. Ayrıca polianilin 4MB' lık baryum ferrit disketin anti statik kaplanması için Hitachi Maxell tarafından kullanılmıştır (Gerard, Chaubey, Malhotra, 2002).

Poliasetilen, polipirol ve polianilin, yığın iletkenlik ve fotoiletkenlikleri sayesinde şarj edilebilir bataryalarda, sensörlerde, yapay erişim düzeneklerinde ve fotodedektörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazları, metallerin korozyondan korunması, kaynak materyalleri, protein ya da gaz ayırma için polianilin ve polipirol gibi bazı konjuge polimerlerin potansiyel uygulamaları geliştirilmektedir. Bu alanda heyecan verici diğer gelişmeler doğrusal olmayan optik cihazlarda (NLO) iletken polimer kullanımı, plastik transistörler, ışık yayan diyotlar (LED) ve polimerik lazer sistemlerdir (Dai, 1999).

İletken polimerler antenlerde, Salisbury ekranlarında kamuflaj ve diğer korucu tıp cihazlarında, radar absorberleri olarak askeri alanda da ilgi çekmektedir (Mohd, Harun, Saion, Kassim, Yahya, Mahmud, 2007). İletken polimerler doping sırasında şişme özelliği göstermektedir. Farklı iyonların polimerlerin yapısına dahil olması ile polimerlerin iskeletlerinde yapısal değişiklikler meydana gelebilmekte ve bazı durumlarda hacmi %30'lara kadar artabilmektedir. Bu elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesine imkan vermektedir. Polipirol esaslı bir yapay kas üretilmiştir.



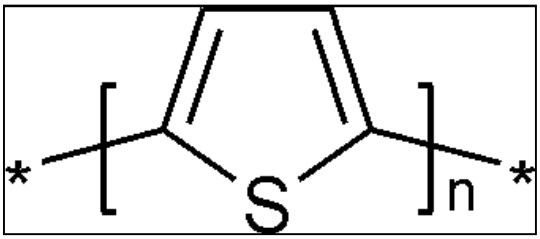
Şekil 4.9. İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları (Kumar, Sharma, 1998)

Polianilin, polipirol, politiyofen ve türevleri spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisini önleme amacıyla kullanılmaktadır. İletken polimerlerin diğer bir uygulama alanı sub-mikron düzeyde ve yüksek çözünürlükte direkt yazı yazma metodu olan elektron demeti litografi tekniği için yük dağıtıcı olarak kullanılmalarıdır. Polianilinin bu amaçla IBM tarafından kullanıldığı bilinmektedir (Başbilen, 2006).

5. POLİTİYOFENİN GENEL YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

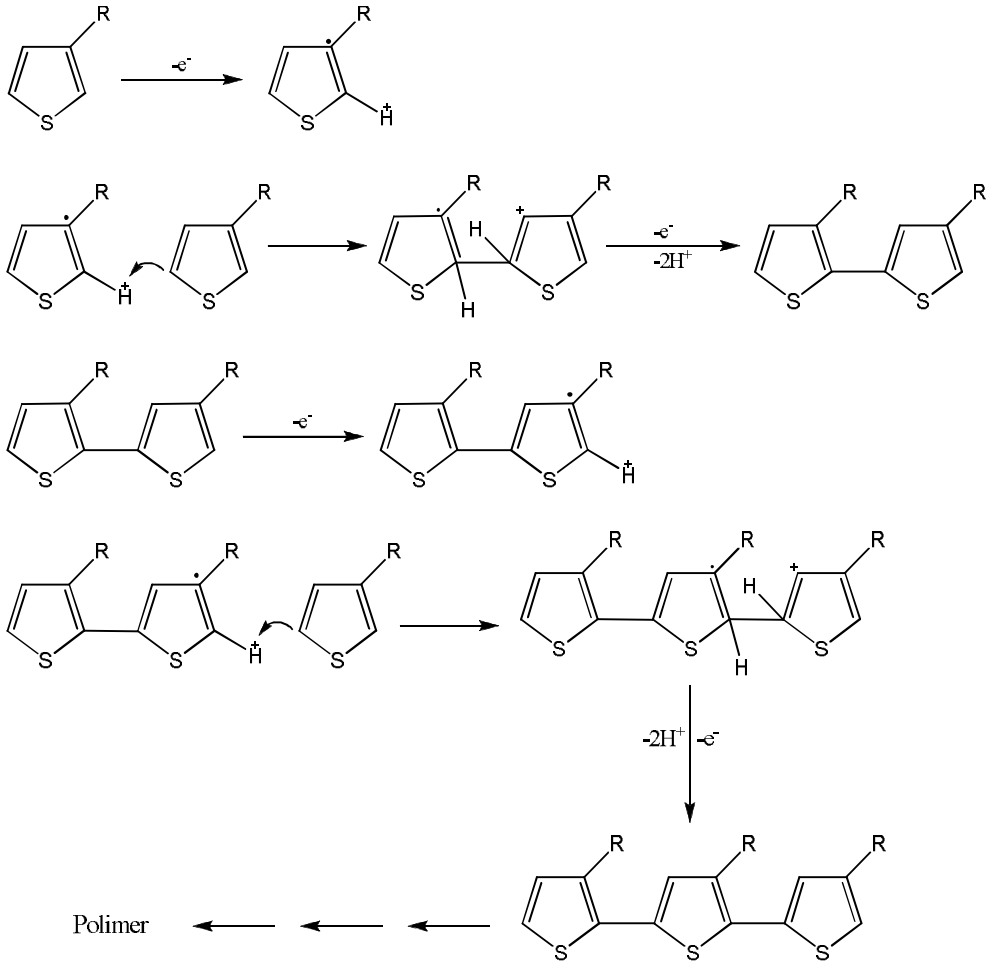
5.1. Giriş

Politiyofen, yüksek iletkenliğe, ısıl kararlılığa ve düzgün morfolojiye sahip koyu yeşil renkte iletken bir polimerdir. Tiyofenin molekül formülü C_4H_8 şeklindedir. Mol ağırlığı 84.14 g/mol, erime noktası -38^oC ve kaynama noktası 84^oC'dir. Şekil 5.1'de politiyofenin kimyasal yapısı gösterilmektedir (Özkara, 2004).



Şekil 5.1. Politiyofenin kimyasal yapısı

Politiyofen kimyasal veya elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Politiyofen ilk defa 1981 yılında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir ve 10^{-3} ile 10^{-1} Scm^{-1} iletkenlik göstermiştir (Tokgöz, 2008). Şekil 5.2'de tiyofenin polimerleşme mekanizması gösterilmektedir. Tiyofenin polimerizasyon mekanizması ilk olarak radikal katyon oluşumu ile başlamaktadır. Polimerleşme için gereken potansiyel değerinde, meydana gelen politiyofen de kendi içinde okside olmaktadır. Sabit akım ve sabit potansiyel polimerizasyonlarında oluşan ürün politiyofen ve aşırı yükseltgenmiş politiyofen karışımıdır (Tokgöz, 2008).



Şekil 5.2. Tiyofenin polimerleşme mekanizması (Burada R=H'dir) (Wallace, Spinks, Kane-Maguire, Teasdale, 2009)

Son yirmi yıl içinde konjuge polimerler, elektronik ve fotonik uygulamaları için malzeme biliminde önemli bir yer almışlardır. İletken polimerler arasında politiyofen ve çeşitli türevleri ilgi çeken yarıiletken, elektriksel ve optiksel özelliklerinden dolayı yaygın şekilde araştırılmışlardır (Vu, Pavlik, Hebestrei, Rammelt, Plieth, Pfleger, 2005).

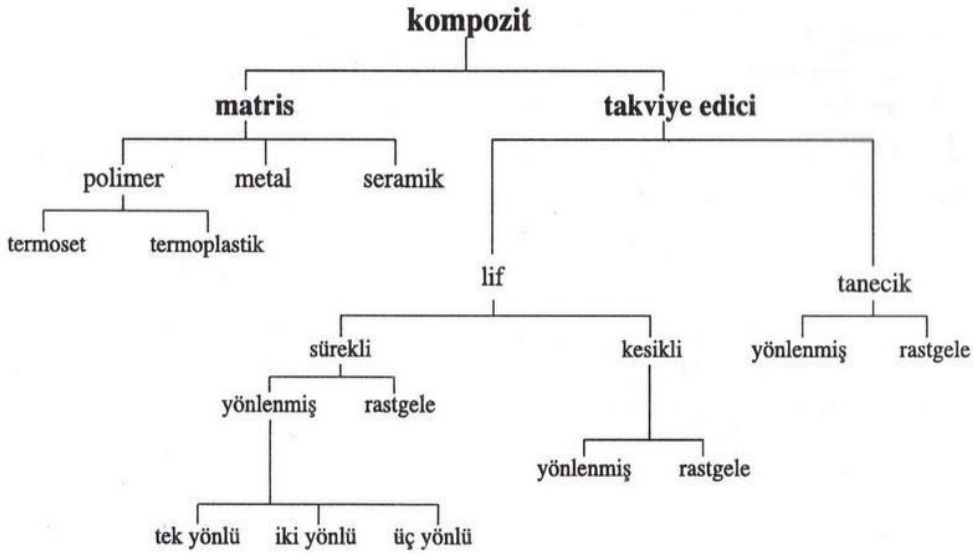
Politiyofen ve türevlerininin iletken polimerler içerisinde ilgi çekmesinin en önemli iki nedeni kararlılıkları ve organik çözücülerde çözünür olmalarıdır. Bu özellikler iletken polimerlerin pratik uygulamalarında önemlidir. En önemlisi, politiyofen hem yükseltgenmiş (p-doping) hem de nötral (undoped) formlarında suda ve havada kararlıdır. Poli-3-alkiltiyofen gibi bazı politiyofen türevleri organik çözücüler içerisinde çözünürler. Böylece, bu polimerler klasik teknikler kullanılarak işlenebilirler (Sığırcık, 2011).

Politiyofen, katkılama seviyesine bağlı olarak, metal kadar iletken ya da yarıiletken gibi davranmaktadır. Politiyofen metal kadar katkılandığında yüksek derecede iletken hale gelmekte ve böylece bataryalarda, elektrokromik ve smart pencerelerde (Silva, Nogueira, Tonholo, Ribeiro, 2011), antistatik kaplamalarda ve çeşitli tipte algılayıcıların (Gonçalves, Balogh, 2012) uygulamalarında kullanılmaktadır. Yarıiletken durumdayken, inorganik yarı-iletkenlere benzer optiksel ve elektriksel özellikler gösterir. Konjuge polimerler kullanılarak yüksek performanslı alan etkili transistörler (Sun, Zhang, Katz, 2011), fotovoltaik piller (Borrelli, Barr, Bulovic, Gleason, 2012), ışık yayan diyotlar v.b cihazlar üretilmektedir.

6. POLİMER KOMPOZİTLER

6.1. Giriş

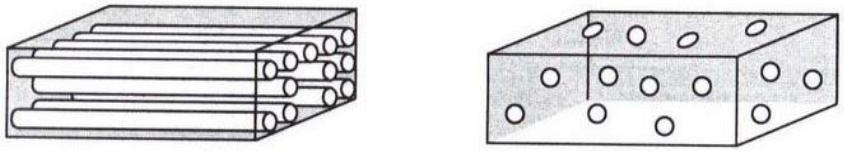
Kompozitler, istenilen amaca yönelik olarak farklı maddelerin belirli düzeylerde biraraya getirilmesiyle oluşturulan maddelerdir. Kompozit malzeme oluşturmadaki temel amaç, farklı maddelerin iyi özelliklerini tek bir maddede toplamaktır. Kompoziti oluşturan malzemelerin arasında birincil kimyasal etkileşimler bulunmamakta ve çoğu zaman kompozit bileşenlerinin birbirleri ile temas ettiği noktalar gözle ayırt edilebilmektedir. Şekil 6.1'de kompozitlerin gruplandırılma şeması verilmiştir.



Şekil 6.1. Kompozitlerin gruplandırılması (Saçak, 2002)

Bir kompozit malzeme, takviye edici ve matris adı verilen iki bileşenden oluşmaktadır. Takviye edici bileşen, kompozitin mekanik dayanıklılığından sorumlu iken matris bileşeni, takviye maddesini bir arada tutar, takviye ediciyi dış etkilerden korur ve kompozitin şeklini belirler. Takviye edici malzeme genellikle kompozitin kesikli fazı iken matris malzeme kompozit boyunca sürekli faz halindedir. Kompozitin kullanım sıcaklı matrisin kullanım sıcaklığı ile sınırlıdır (Saçak, 2002).

Pul, pelet, granül, küre, disk vb. geometrilerdeki veya şekilsiz küçük kırıntılar tanecik takviyeli kompozit grubunda yer alır. Lif takviyeli kompozitlerde, lifler dışarıdan yapılan yüklemelerin karşılayan ana bileşendir. Polimer matris ise lifleri istenilen geometride bir arada tutan çerçeveyi oluşturmaktadır.



(a) (b)

Şekil 6.2. (a) Lif ve (b) tanecik takviyeli kompozitlerin iç yapısı (Saçak, 2002)

Polimerlere, kireç, kil, karbon siyahı, odun unu, kabuklar, saplar vb. dolgu maddeleri maliyeti düşürmek amacıyla karıştırılmaktadır. Ayrıca koruyucu olarak antioksidan, ısı stabilizatörleri, alevlenmeyi geciktiriciler vb. katkı maddeleri de polimere katılmaktadır. Bu katkı maddelerinden bazıları polimerin dayanıklılığını arttırsa da bu maddelerin karıştırıldığı polimerler kompozit grubunda değerlendirilemezler (Saçak, 2002).

6.2. Polimer Kompozitlerin Kullanım Alanları

Kompozitlerin kullanımı uzun yıllar öncesine dayanmaktadır. Kullanılan ilk yapı çamur ile samanın (kerpiç) karıştırılmasıyla hazırlanmış kompozitlerdir. Beton, temelde çimento ve kumdan hazırlanan bir kompozittir (Saçak, 2002).

Polimerik kompozitler; korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay, karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, hafif, birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek malzemeler olduğundan geniş kullanım alanına sahiptir;

- Havacılık ve askeri amaçlı kullanımı; Lif takviyeli kompozitler, hafiflikleri ve birim kütle başına yüksek yük taşıma özellikleri nedeniyle havacılık ve askeri amaçlı uygulamalarda tercih edilirler. Aramitler ve karbon liflerle takviye edilmiş polimerler; uçak kanatları, gövdeleri ve diğer bazı parçalarında kullanılmaktadır. Uçaklarda en yaygın kullanıma sahip matris polimer epoksilerdir. Karbon ve aramit

takviyeli epoksit kompozitleri uçak ağırlığının %70'ine kadar çıkabilmektedir. Ticari ve askeri helikopterlerin pervanelerinin yapımında lif takviyeli epoksit polimerler kullanılmaktadır.

- Uzay uygulamaları; Lif takviyeli kompozitler uzay araçlarında hafiflikleri ve geniş sıcaklık aralığında boyutsal kararlılığını koruyabilmeleri nedeniyle tercih edilmektedir. Aramit liflerle takviye edilen yüksek performanslı polimerlerden yapılmış basınç kapları uzay mekiklerinde kullanılmaktadır. Yapay uydularda, uzay teleskoplarında C-tipi tam takviyeli epoksiler kullanılmaktadır.

- Otomobil sanayi; Otomobillerin dış yüzeylerinde (motor kaputu, kapıların dış paneli, tampon gibi parçalarında) darbe dayanımı ve iyi görünüşü nedeniyle E-cam lifi takviyeli poliesterler veya vinilesterleren hazırlanan kompozitler kullanılmaktadır.

- Spor malzemeleri; Kompozitlerin ağırlığı azaltma, titreşimlere dayanma ve tasarım esnekliği gibi özellikleri nedeniyle tenis raketleri, hokey sopaları, sörfler, balık oltaları, golf sopaları, kar ve su skileri gibi spor malzemelerinde kullanılmaktadır.

- Deniz araçları; Cam liflerle takviye edilmiş poliester kompozitler deniz araçlarında ve özellikle tekne gövdelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Saçak, 2002).

7. MALZEME VE YÖNTEM

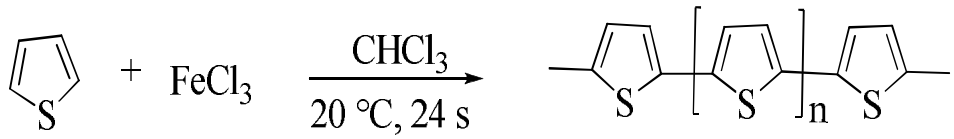
7.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan Tiyofen (C_4H_4S), Demir III Klorür ($FeCl_3$), Kloroform ($CHCl_3$) ve $Cu(acac)_2$, Merck (Germany) firmasından temin edilmiştir.

7.2. Politiyofen (PT) ve PT/$Cu(acac)_2$ Kompozitlerinin Kimyasal Sentezi

7.2.1. Politiyofenin kimyasal sentezi

Politiyofenin kimyasal sentezinde $n_{yükseltgeyici}/n_{monomer}$ molar oranı 2.5 olacak şekilde 2 mL tiyofen 70 mL kloroform içinde çözüldü. 180 mL kloroform içinde çözünmüş 9 gr demir III klorür çözeltisi, tiyofen çözeltisine damla damla eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında sabit hızda karıştırıldı. Elde edilen polimer önce kloroform sonrada metanol ile yıkanarak 60^oC vakum etüvünde kurutuldu.

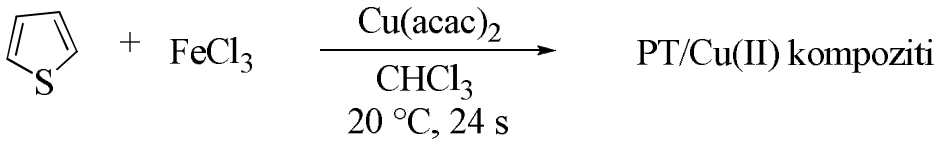


Şekil 7.1. Politiyofenin reaksiyon mekanizması

7.2.2. PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin kimyasal sentezi

Aşağıda ayrıntılı olarak %2 $Cu(acac)_2$ içeren, 10 gr PT/$Cu(acac)_2$ kompozitinin kimyasal sentezi verilmiş olup, farklı oranlarda hazırlanan kompozitler de aynı yöntemle sentezlenmiştir.

Katkı oranı %2 olacak şekilde 0,2 gr $Cu(acac)_2$, 6.62 mL kloroform içinde çözüldü. 180 mL kloroformda çözünmüş 9 gr $FeCl_3$ çözeltisi $Cu(acac)_2$ çözeltisine ekledi. Bu karışım 70 mL $CHCl_3$ içinde çözünmüş 2 mL tiyofen çözeltisine damla damla eklendi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzülerek önce kloroform sonra da metanolle yıkandı. Bu işlem sırasında siyah olan süzüntü rengi kahverengiye döndü. Polimer 60^oC vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 7.2. PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin reaksiyon mekanizması

Kompozitlerin sentez sırasında kullanılan oranları Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1. PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin sentez oranları

Numuneler	$Cu(acac)_2$ (gr)	Kloroform (mL)
N1 %2 Cu	0.2	6.62
N2 %4 Cu	0.4	6.48
N3 %6 Cu	0.6	6.35
N4 %8 Cu	0.8	6.21
N6 %10 Cu	1	6.08

7.3. Kullanılan Cihazlar

7.3.1. Fourier çevrimli infrared spektroskopisi (FT-IR)

Örneklerin FTIR spektrumları Shimadzu FTIR 8201 model spektrometre ile 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. Ölçümlerde, örnekler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılıp 13 mm çaplı dairesel pelet haline getirildi.

7.3.2. Atomik absorbsiyon spektrometresi (AAS)

Polimerizasyon sonrası polimere adsorplanan metal katyon miktarları Atomik absorbsiyon spektrometresi (Perkin Emler AA-Analist 800) ile belirlendi. Her bir örnekten 5 mg alınarak ayrı ayrı 10 mL Nitrik asit çözeltisine eklendi ve mevcut çözeltiler süzüldü. Çözeltilerdeki metal katyonları AAS cihazında ölçüldü.

7.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizlerinde örnek ve referans ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken, soğurulan veya salınan enerji miktarı ölçülür. Örnek ile referans aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak, örneğin ve referansın ısı akış hızını karşılaştırılır. Ölçümler, Perkin Elmer DSC4000 model diferansiyel taramalı kalorimetre ile gerçekleştirildi. Örnekler alüminyum kaplar içinde kapsül haline getirildi. Analizler 10^oC/dak ısıtma hızında azot atmosferinde -60 ile 300^oC sıcaklık aralığında yapıldı.

7.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetri, ısıtılan bir malzemenin ısısal bozunma nedeniyle meydana gelen kütle kaybını zamana veya sıcaklığa bağlı olarak kaydeden ısısal bir analizdir. TG ölçümleri, Netzch STA 409PG Luxx model cihaz ile, argon atmosferinde 10^{o}C/dak ısıtma hızında ve 20 ile 1000^{o}C sıcaklık aralığında yapıldı.

7.3.5. LCR metre

Çalışmada 20 Hz-1 Megahertz (MHz) frekans aralığına sahip Hewlett-Packard HP 4284 A model bir LCR metre kullanıldı (Şekil 7.3).



Şekil 7.3. Hewlett-Packard HP 4284 A model LCR Metre

Cihazın ölçebildiği fiziksel büyüklükler Tablo 7.2'de listelenmiştir.

Tablo 7.2. Ölçüm Fonksiyonları

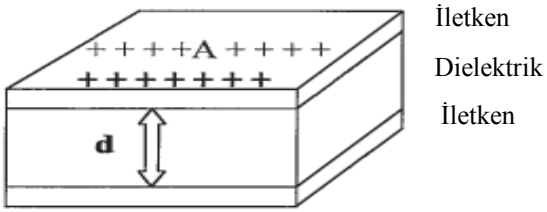
Temel Parametre	Seri Mod	Paralel Mod
Z	Z-θ (radyan)	
	Z-θ (derece)	
Y		Y-θ (radyan)
		Y-θ (derece)
	C_S-D	C_P-D
C	C_S-Q	C_P-Q
	C_S-R_S	C_P-G
		C_P-R_P
	L_S-D	L_P-D
L	L_S-Q	L_P-Q
	L_S-R_S	L_P-G
		L_P-R_P
R	R-X	
G		G-B

Burada $|Z|$; 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, C_p; örneğin ölçülen sığası olarak ifade edilir. Tüm test frekanslarındaki C_p-D ölçümlerinde en çok, C_p için ±%2 ve D için ±%5'lik farklar söz konusudur. Sıcaklığa bağlı ölçümler, Oxford firmasından alınmış olan kreostat içerisinde vakum altında ve ITC 502 model sıcaklık kontrolü ile gerçekleştirildi (Şekil 7.4). Ölçüm sıcaklığındaki kararlılık ±0,5 K ve vakum değerleri ise 10^{-5} Mbar mertebelerindeydi.



Şekil 7.4. Dielektrik ölçüm sisteminin genel görüntüsü

Şekil 8.5'de A alanına sahip, birbirinden d uzaklıkta bulunan paralel plakalı bir kondansatör gösterilmektedir



Şekil 7.5. Paralel plakalı kondansatör (İyibakanlar, 2003)

Kondansatör bir sinozoidal voltaj kaynağına bağlandığından depo edilen yük

$$Q=C_o.V \tag{7.1}$$

olacaktır. Bu formülde C_o (plakaların arası boşluk), V ise plakalardaki voltajı göstermektedir.

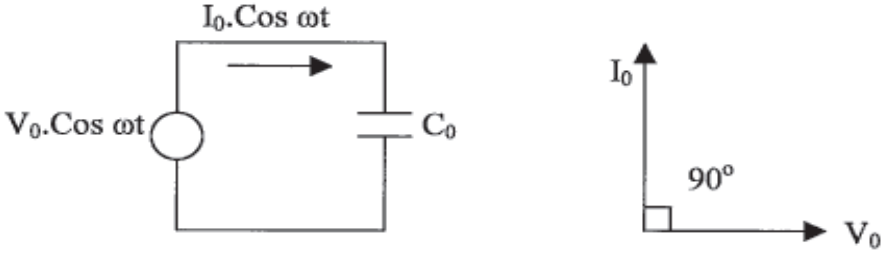
Kapasitörün bağlı olduğu sinüzoidal voltaj kaynağı

$$V=V_o.e^{i\omega t} \quad (\omega=2\pi f) \tag{7.2}$$

ile gösterilir. Burada ω açısal frekansı, f frekansı göstermektedir. Bu durumda kapasitörün akımı,

$$I_c=\frac{dQ}{dt}=i\omega C_o V \tag{7.3}$$

olacaktır. İdeal bir kapasitördeki akım-voltaj ilişkisi Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.6. İdeal bir kapasitördeki akım-voltaj ilişkisi (İyibakanlar, 2003)

Alternatif bir gerilim altında, yüklenen kondansatörün üzerinden geçen akım ile voltaj arasındaki ilişki incelenirse, dielektriğin güç kaybı olmadığı durumda (ideal durumda), kondansatörden geçen I akımı ile V voltajı arasındaki açının 90^o olduğu görülür.

Bir maddenin boşluğa göre dielektrik sabiti, belirli bir dış alan altında bu madde ile dolu bir kondansatörün kapasitesinin boşluk içindeki kapasitesine oranı olarak tanımlanır. Kondansatörün kapasitansı dielektrik bir madde ile doldurulduğunda artacaktır (İyibakanlar, 2003).

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_o} \tag{7.4}$$

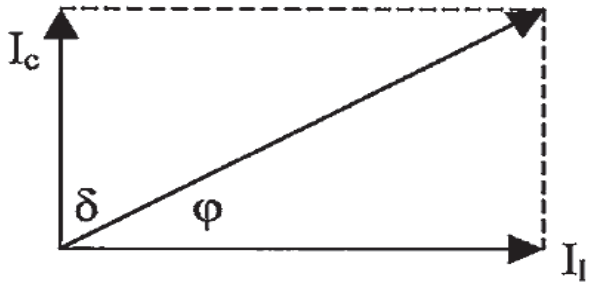
Kayıplı bir dielektrikte kondansatörün akımına ek olarak birde kayıp akımı (I_K) oluşacaktır (G dielektrik malzemenin kondüktansıdır).

$$I_K = G.V \tag{7.5}$$

Bu durumda toplam akım;

$$I = I_C + I_K = (i\omega C + G).V \tag{7.6}$$

olacaktır. Kayıplardan dolayı, akım ile voltaj arasında φ ile ifade edilen, frekansa ve sıcaklığa bağlı olan bir faz farkı açısı oluşur(Şekil 7.7). Faz açısı 90^o'ye yakınsa dielektriğin çok kaliteli olduğu söylenebilir.



Şekil 7.7. Kayıplı bir dielektrikte akımların gösterimi (İyibakanlar, 2003)

Faz açısını 90^o'ye tamamlayan açıya kayıp açı ya da kayıp tanjantı denir ve δ ile gösterilir.

$$\delta = 90^o - \varphi \tag{7.7}$$

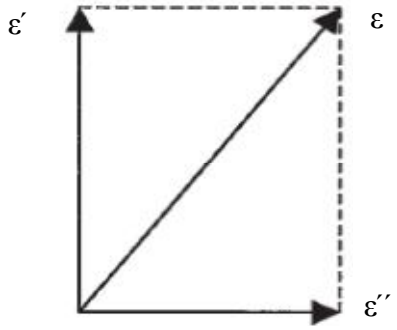
$$\tan\delta = \frac{I_K}{I_C} = \frac{1}{\omega RC} \tag{7.8}$$

Kompleks dielektrik sabiti;

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \tag{7.9}$$

şeklinde gösterilir. Burada ε' (dielektrik sabiti) kompleks dielektrik sabitinin gerçel kısmı, ε'' (kayıp faktörü) ise sanal kısımdır.

Dielektrik sabiti, bir alan etkisi altındaki dielektriğin üzerinde yük depolayabilme yeteneğidir. Bu değer birçok katı ve sıvı için birden büyüktür. Kayıp faktörü ise, malzeme içinde ısıya dönüşerek harcanan enerjiyi gösterir. Bu değer sıfıra eşit veya sıfırdan büyük olabilir. Kompleks dielektrik sabitinin vektör diyagramı Şekil 7.8'de verilmiştir.



Şekil 7.8. Kompleks dielektrik sabitinin vektör diyagramı (İyibakanlar, 2003)

Kayıp tanjantı ifadesinin bu diyagramdan da elde edebiliriz. Vektör toplamı, gerçek eksenle δ gibi bir açı yapar. Bu açının tanjantı, dielektrikte ısı olarak açığa çıkan enerji miktarının büyüklüğünü değerlendirmekte kullanılır (İyibakanlar, 2003).

Kayıp tanjantı kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmının, gerçel kısmına oranıdır.

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{7.10}$$

Açısal frekans ile kayıp faktörünün çarpımı ise, dielektriğin iletkenliğini vermektedir.

$$\sigma = \omega\varepsilon'' \tag{7.11}$$

Çalışmada pelet haline getirilen örnekler gümüş iletken boya ile boyandı. Örneklerin sıcaklığı sabit tutularak 100 Hz-1MHz frekans aralığında C_p ve D değerleri ölçüldü. Sıcaklık aralığı 300-400^oK ve sıcaklık artışı 10^oK'dir. Farklı sıcaklık ve frekanslarda yapılan ölçümlere ait C_P değerleri, kompleks dielektrik sabitinin reel (ε') kısmını hesaplamak için Denklem 7.12'de yerine yazıldı.

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_o} = \frac{C_p}{\varepsilon_o \frac{A}{d}} = \frac{d}{\varepsilon_o A} C_p \tag{7.12}$$

Ölçülen D değerleri, Denklem 7.13'de yerine yazılarak, kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmı ε'';

$$\varepsilon'' = D\,\varepsilon' \tag{7.13}$$

hesaplandı. Örneklerin frekansa bağlı iletkenlikleri (σ_{ac}), LCR metre ile ölçülen C_P ve D'den yararlanarak,

$$\sigma_{ac} = \frac{\omega C_p d D}{A} \tag{7.14}$$

ifadesinden hesaplandı. Burada d örnek kalınlığı, A elektrot alanı ve ω ise açısal frekanstır. Örneklerin dijital mikrometre ile ölçülen kalınlık değerleri Tablo 7.3'de verilmiştir.

Tablo 7.3. LCR Metre ile ölçülen örneklerin kalınlık değerleri

Örnek	Kalınlık (m)
PT	0,00123
PT- %2 $Cu(acac)_2$	0,00120
PT -%4 $Cu(acac)_2$	0,00132
PT -%6 $Cu(acac)_2$	0,00129
PT -%8 $Cu(acac)_2$	0,00141
PT -%10 $Cu(acac)_2$	0,00130

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

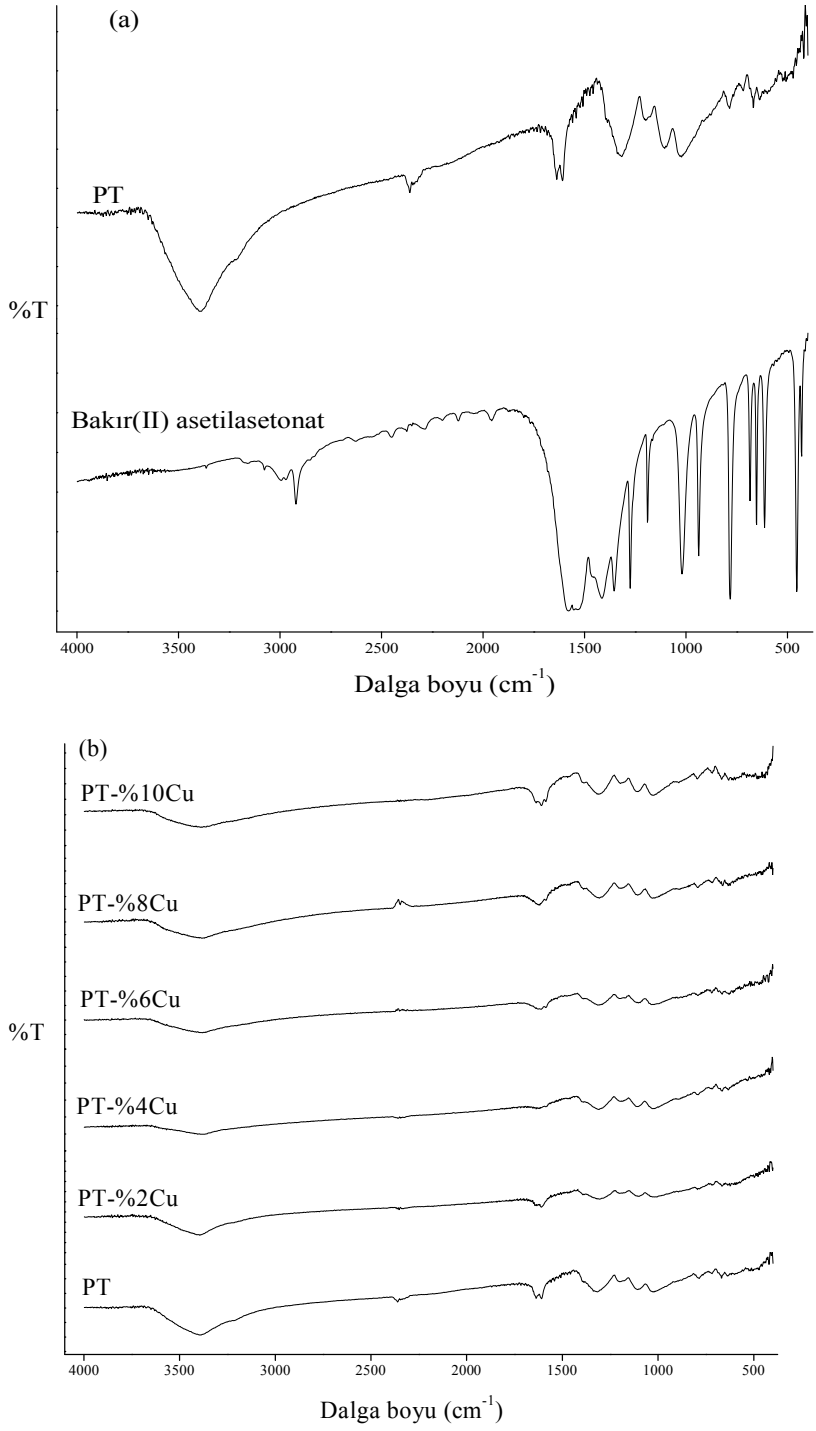
8.1. FTIR Sonuçları

KBr ile pelet haline getirilen $Cu(acac)_2$, PT, PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 8.1'de görülmektedir.

Şekil 8.1a'da verilen spektrumlarda saf PT için 590, 784 ve 1105 cm^{-1}'de gözlenen pikler sırasıyla, C-S gerilimi, düzlem dışı ve düzlem içi C-H aromatik eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1200-1400 cm^{-1}, C-C gerilme titreşimi, 1637 cm^{-1} C=C gerilimi ile ve 3396 cm^{-1} ise O-H gerilimi ile ilişkilidir (Gök, Omastova, Yavuz, 2006).

$Cu(acac)_2$'a ait spektrumda ise 1600 cm^{-1}'e kadar olan bölgede, karakteristik asetilasetonat pikleri görülmektedir. 1535 ve 1577 cm^{-1}'de gözlenen keskin pikler sırasıyla, C=C ve C=O gerilimlerinden kaynaklanmaktadır (Gnanakan, Rajasekhar, Subramania, 2009). Söz konusu pikler, en yüksek katkı oranına (%10) sahip kompozit örneğine ait spektrumda (Şekil 8.1a) bile net olarak gözükmemektedir. Ancak, yine de bu durum kompozitlerin yapısında asetil grubunun bulunmadığının kesin bir göstergesi değildir.

Katkılama işlemine bağlı değişimler incelendiğinde (Şekil 8.1b), spektrumlarda çok dikkate değer kaymaların olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 8.1. a) PT ve $Cu(acac)_2$'ın, b) PT ve PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin FTIR spektrumları

8.2. AAS Sonuçları

Kimyasal polimerizasyonun ardından literatür çalışmalarında belirtilen şekilde yapılan yıkama işleminin, yükseltgeyici kaynaklı demir iyonlarının yapıdan tamamen uzaklaşıp uzaklaşmadığını belirlemek için AAS ile örneklerdeki demir miktarları ölçüldü. Sonuçlar, örneklerde önemli oranda demir iyonları kaldığını gösterdi (Tablo 8.1).

Tablo 8.1. AAS ile belirlenen demir ve bakır derişimleri

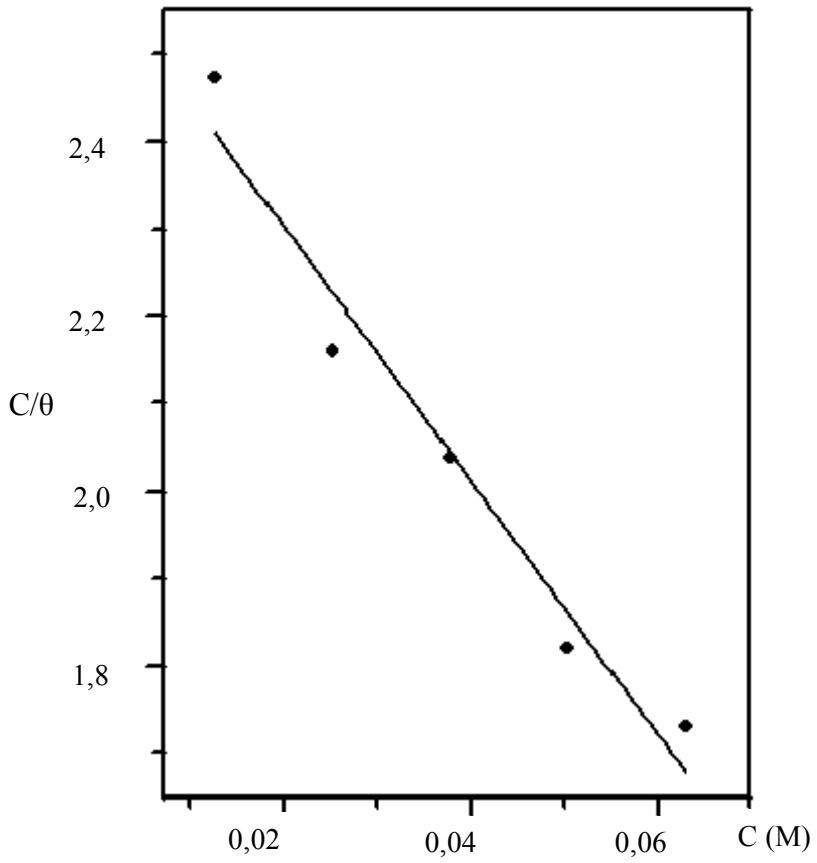
Örnek	Fe (ppm)=(mg/L)	Cu (ppm)=(mg/L)
PT	40.36	0
PT/%2	36.06	3.23
PT/%4	38.87	7.84
PT/%6	39.06	11.11
PT/%8	34.95	17.52
PT/%10	39.27	18.91

Tablo 8.1'den görüldüğü üzere, PT ve kompozitlerin içerisinde hemen hemen aynı miktarda demir iyonları vardır. Polimerizasyon sırasında her bir örnek için aynı miktarlarda (9 gr) $FeCl_3$ kullanıldığından, elde edilen bu yakın değerler beklenen bir sonuçtur.

PT yüzeyine adsorplanan bakır katyonların miktarı da AAS ile ölçülerek, en uygun adsorpsiyon izotermi belirlenmeye çalışıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda, polimer yüzeyine adsorplanan iyonların Langmiur adsorpsiyon izotermine uygunluğu Denklem 8.1 kullanılarak belirlenmiştir.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \qquad (8.1)$$

Burada C, katyon derişimi (M), K_{ads} adsorpsiyon sabiti (M^{-1}) ve θ yüzey kaplanma kesridir (Chowdhury, Saleh, Rahman, Rahim, 2008). K_{ads} sabiti, Şekil 8.2'de verilen İzoterm eğrisinden yararlanarak belirlenebilir.



Şekil 8.2. C/θ-C'nin Langmuir adsorption çizimi

Eğim çizgisinin düşey ekseni kestiği değer (2,594) $1/K_{ads}$'a eşit olup, buradan K_{ads}= 0.385 olarak belirlendi. Elde edilen K_{ads} değeri Denklem 8.2'de yerine yazılarak adsorpsiyon serbest enerji değişimi ΔG^{o}_{ads}, -7.588 kJ/mol olarak hesaplandı

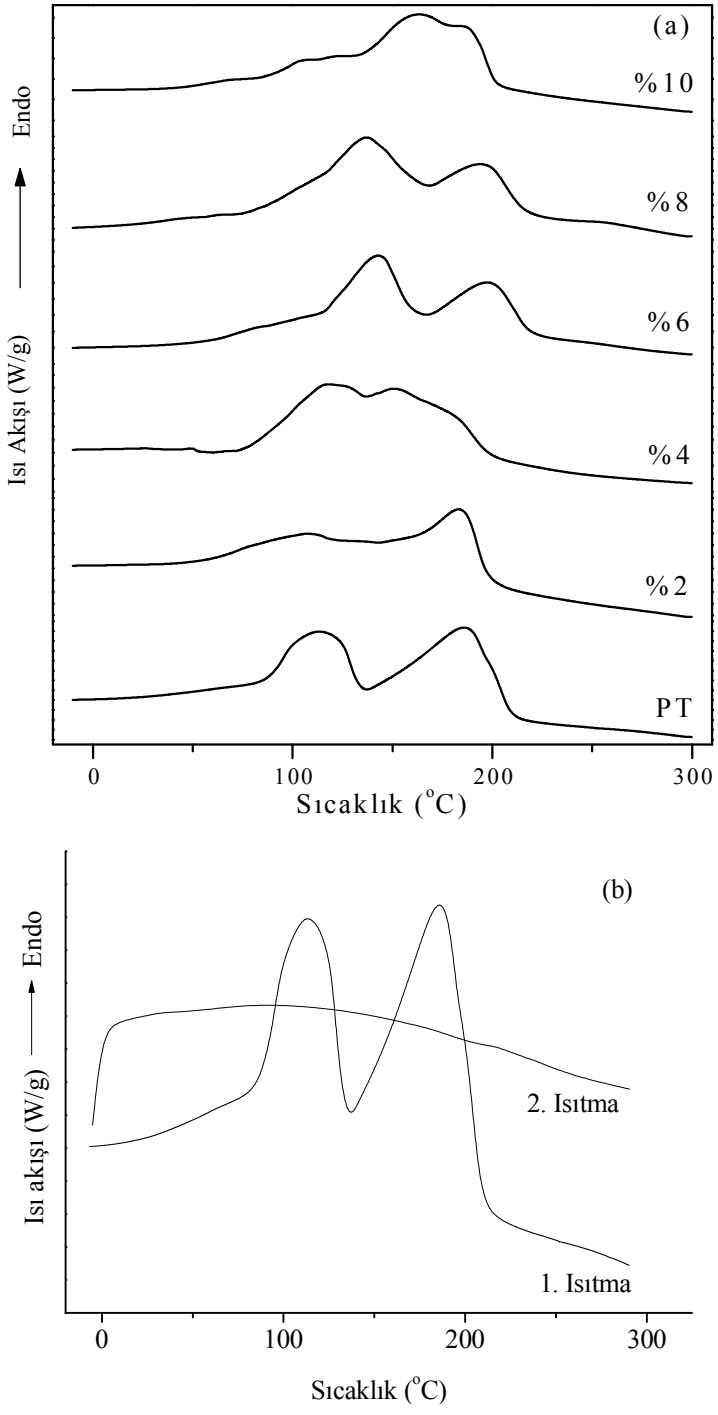
$$K_{ads}=\frac{1}{55.5}\exp\left(-\frac{\Delta G^{o}_{ads}}{RT}\right) \tag{8.2}$$

İfadede yer alan 55.5 değeri, çözeltideki suyun konsantrasyonudur (M). ΔG^{o}_{ads},'nin negatif değeri, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, ΔG^{o}_{ads}'nin 0 ile -20 kj/mol arasında olması, Cu^{2+} iyonlarının PT yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını ve PT ile aralarında zayıf bir elektrostatik etkileşme olduğunu göstermektedir (Chowdhury, Saleh, Rahman, Rahim, 2008).

8.3. Termal Analiz

8.3.1. DSC ölçümleri

Şekil 8.3a ve 8.3b'de PT ve PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin DSC termogramları verilmektedir.



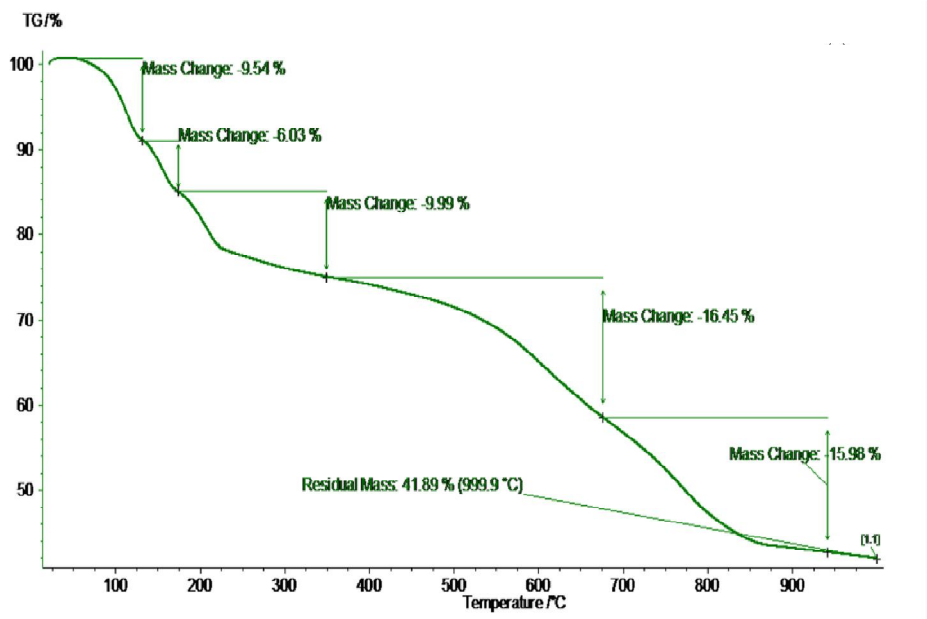
Şekil 8.3. a) PT ve PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin DSC eğrileri, b) PT' in 1. ve 2. ısıtma eğrileri

Termogramlarda genel olarak iki tane endotermik pik görülmektedir. Saf PT için yaklaşık 110 ve 180°C'de gözlenen pikler, literatürde yer alan önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Sahin, Camurlu, Toppare, Mercore, Cianga, Yağcı, 2005). 110°C civarındaki pik malzemedeki nem çıkışıyla ilişkilendirilirken, diğer endotermik pik ise yapıya çok daha sıkı bağlanmış olabilecek su ve çözücü kaynaklı büyük moleküllerin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanabilir. Bu piklerin ikinci ısıtmada gözlenmemiş olması da yukarıdaki yorumları desteklemektedir (Şekil 8.3b).

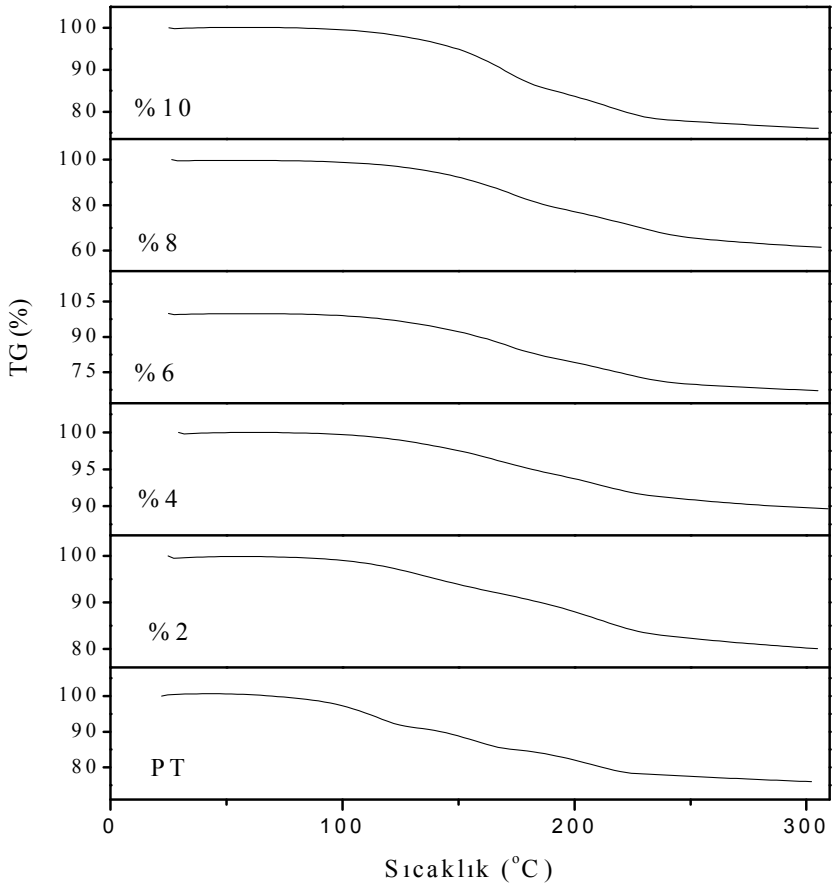
Saf PT için gözlenen söz konusu endotermikler, katkılama oranına bağlı olarak fazla sistematik bir kayma göstermemektedir. Bu durum, örneklerin farklı miktarlarda nem ve/veya çözücü içerebilmesinden ve kompozitlerin yapısında yer alan bakır iyonlarının PT zinciri ile yaptıkları etkileşimden kaynaklanabilir.

8.3.2. TGA ölçümleri

Şekil 8.4 ve Şekil 8.5'de PT ve kompozitlerinin TGA termogramları verilmektedir. Farklı sıcaklık aralıklarında belirgin kütle kayıpları söz konusudur. Ancak, özellikle 200°C'e kadar olan kayıplar, DSC sonuçları açısından biraz daha önemlidir.



Şekil 8.4. PT'in TGA termogramı

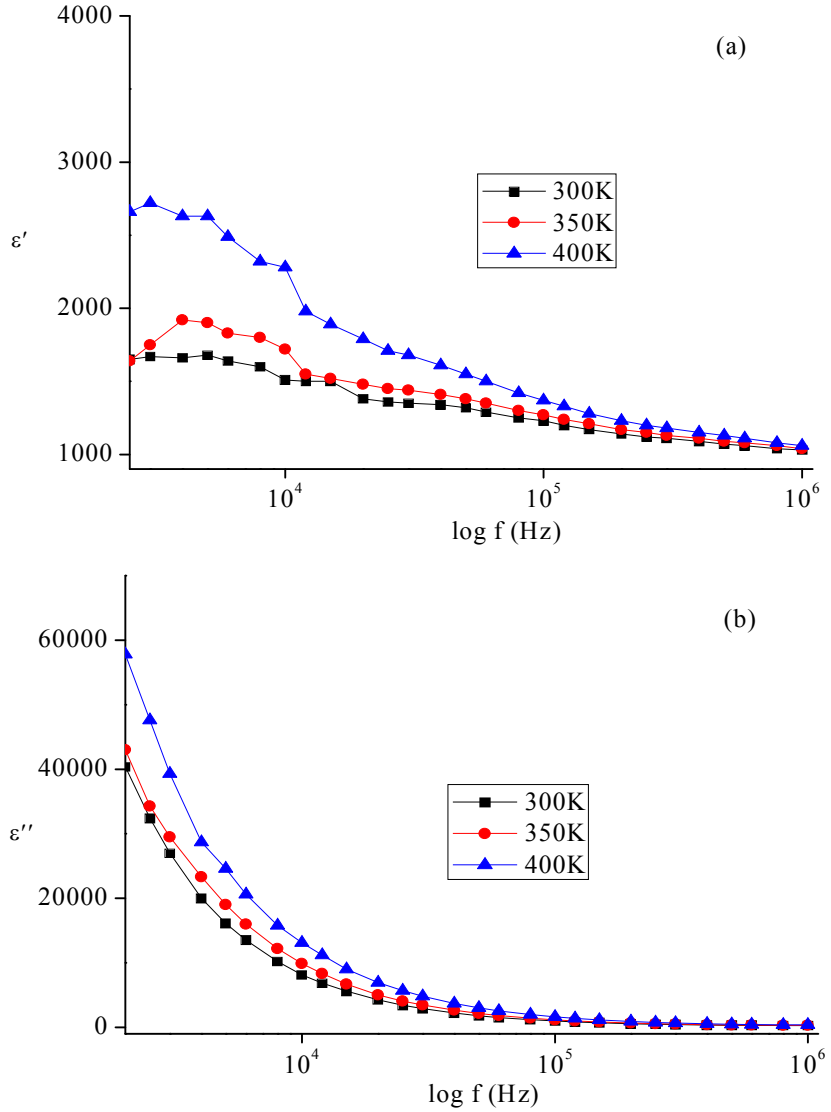


Şekil 8.5. PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin TGA termogramları

Termogravimetri ölçüm sonuçları, DSC termogramlarında yaklaşık 100-200°C arasında görülen endotermik piklerin kütle kayıpları ile ilişkili olduğunu net olarak göstermektedir. Buna bağlı olarak, ikinci ısıtmada DSC termogramlarında söz konusu piklerin gözlenmemesi beklenen bir durumdur.

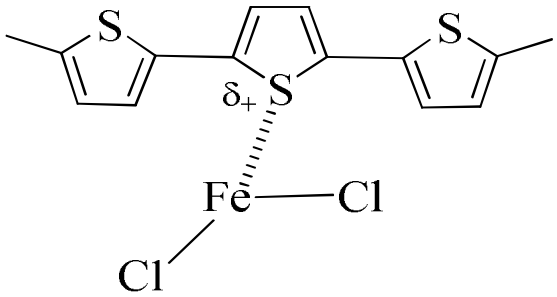
8.4. Dielektrik Analiz

Dielektrik özellikler, genellikle kompleks dielektrik sabitinin $\left(\varepsilon^{*}=\varepsilon^{'}-i\varepsilon^{''}\right)$ reel (ε') ve imajiner (ε'') kısımları ile incelenir. ε' ve ε'' sırasıyla, dış alan etkisinde depolanan ve kaybolan enerji ile ilişkilidir. Yapılan çalışmalarda, sentez için kullanılan yöntem ve deneysel koşullara bağlı olarak PT'in morfolojisinde farklılıklar görülebilmektedir. Bu nedenle, öncelikle saf haldeki PT'in dielektrik özelliklerinin sıcaklık ve frekansa bağlı değişimleri incelenmiştir (Şekil 8.6).



Şekil 8.6. PT için üç farklı sıcaklıktaki ε′(f) ve ε′′(f) değişimleri

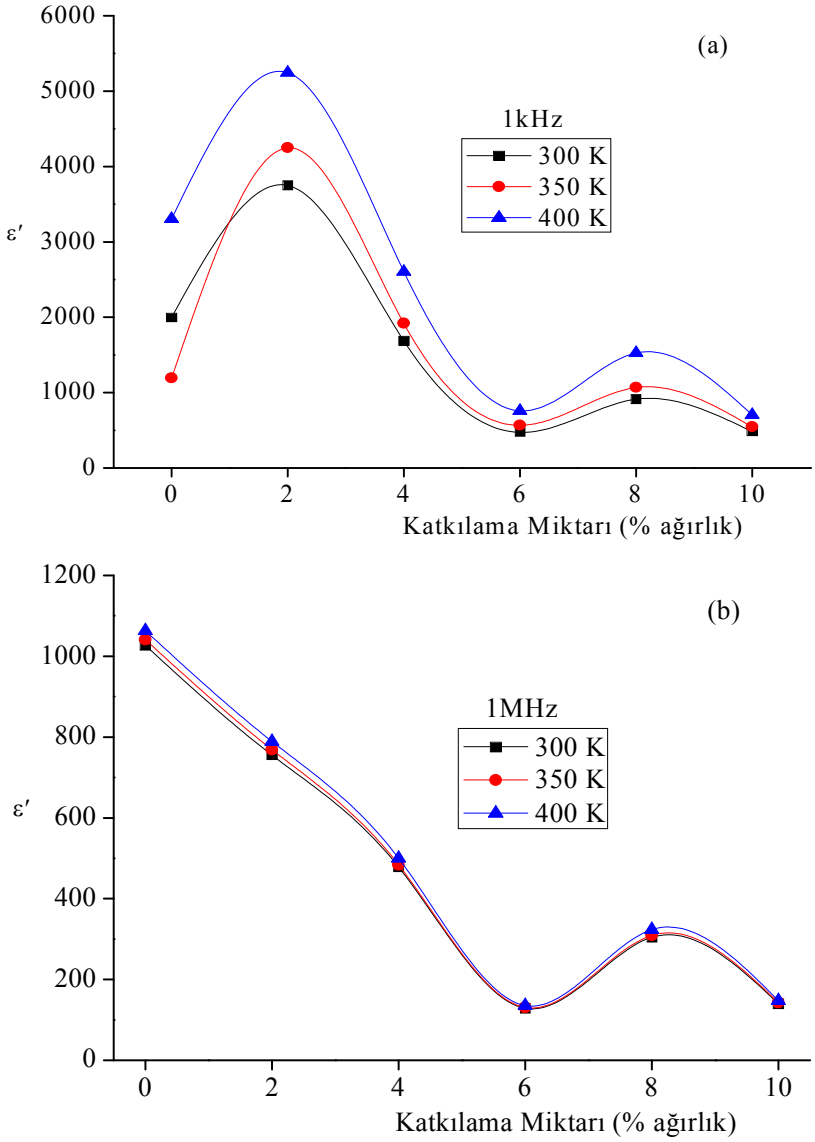
Yüksek sıcaklıklara doğru reel ve imajiner kısımlarda görülen kaymalar, polimerlerin karakteristik bir özelliğidir. Reel dielektrik sabitinde görülen nispeten yüksek değerler, genellikle yüzeyler arası polarizasyondan ve elektrot etkilerinden kaynaklanmaktadır. Yüksek frekanslara doğru reel kısımda görülen azalma, dipolar kutuplanabilir birimlerin toplam dipol momentlerinin azalması ile ilişkilidir. Burada, söz konusu dipolar yapı ortamdaki $FeCl_2$ (veya $FeCl_3$)'ün tiyofen halkasındaki kükürt atomlarının elektron çiftleri ile koordinasyonundan meydana gelmektedir (Şekil 8.7).



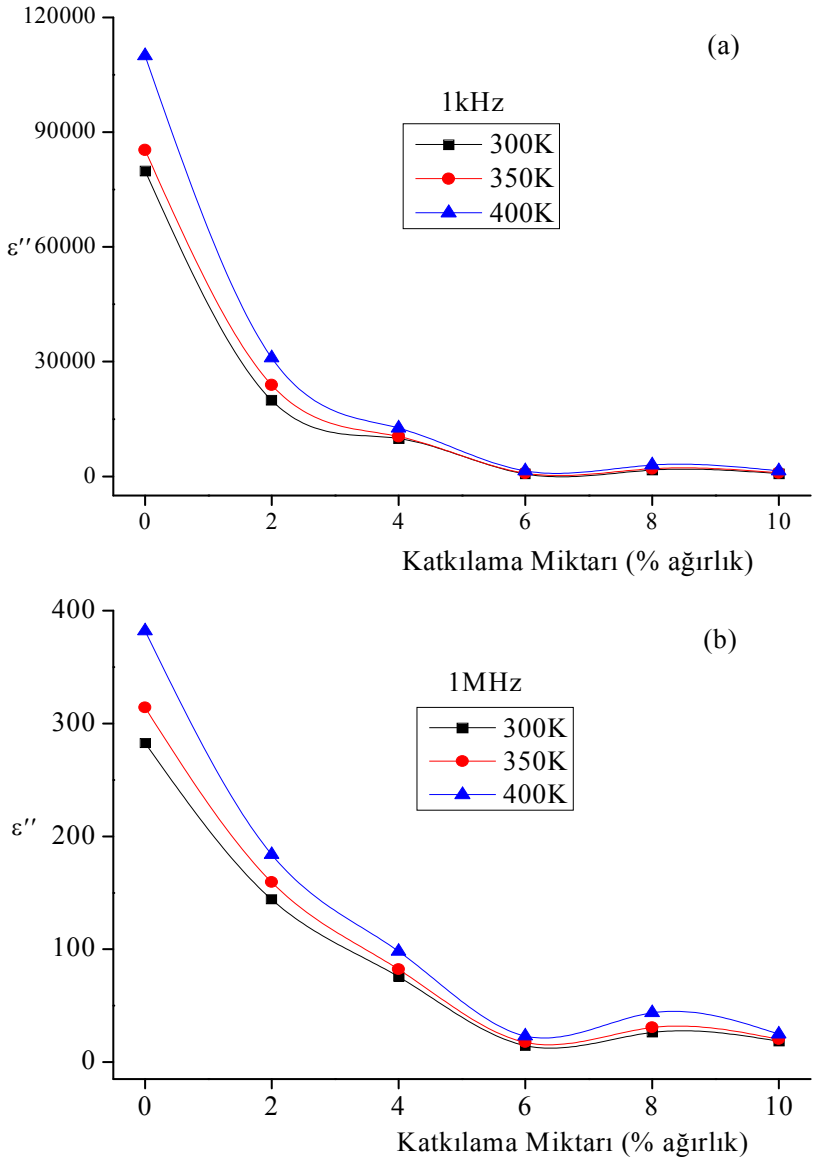
Şekil 8.7. PT ile $FeCl_2$ (veya $FeCl_3$)'ün olası etkileşim mekanizması

Yüksek frekanslarda bu koordinasyonun zayıflamasına bağlı olarak, toplam dipol moment azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda reel kısımda görülen artış, serbest hacimdeki büyüme sonucu dipollerin hareket yeteneklerinin artmasından kaynaklanmaktadır

Düşük frekanslarda daha yüksek dielektrik sabitinin gözlenmesi, polimerlerin dielektrik relaksasyon davranışlarındaki zaman-sıcaklık eşdeğerliğinden kaynaklanmaktadır. Çalışmada 1 kilohertz (kHz)'in altında empedans uyumsuzluğundan dolayı daha düşük frekans değerlerine inilemedi. Bu nedenle, hem PT hem de kompozitleri için ε″-logf değişimlerinde olası relaksasyon geçişleri gözlenememiştir. Şekil 8.8 ve 8.9'da ise iki farklı frekans için sırasıyla reel ve imajiner kısmın katkılama miktarına bağlı değişimleri verilmektedir.



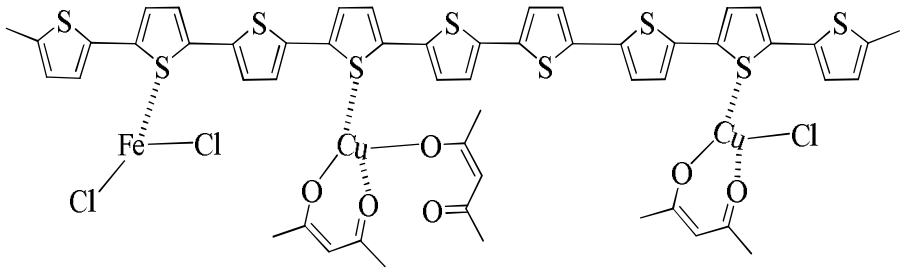
Şekil 8.8. a) 1kHz, b) 1MHz için belirli sıcaklıklarda reel dielektrik sabitinin katkılama oranı ile değişimi



Şekil 8.9. a)1kHz, b) 1MHz için belirli sıcaklıklarda imajiner dielektrik sabitinin katkılama oranına bağlı değişimi

Şekil 8.8'den görüldüğü üzere, reel kısım hem düşük hem de yüksek frekans bölgesinde katkılama ile azalma eğilimindedir. Bu durum, katkılanan $Cu(acac)_2$ miktarının artmasıyla zincirdeki kükürt atomlarıyla etkileşiminin artmasından kaynaklanabilir.

Demir iyonlarının yanında, bakır iyonlarının da kükürt'ün elektron çiftleriyle oluşturacağı koordinasyon sonucunda, toplam dipol moment azalacaktır (Şekil 8.10).

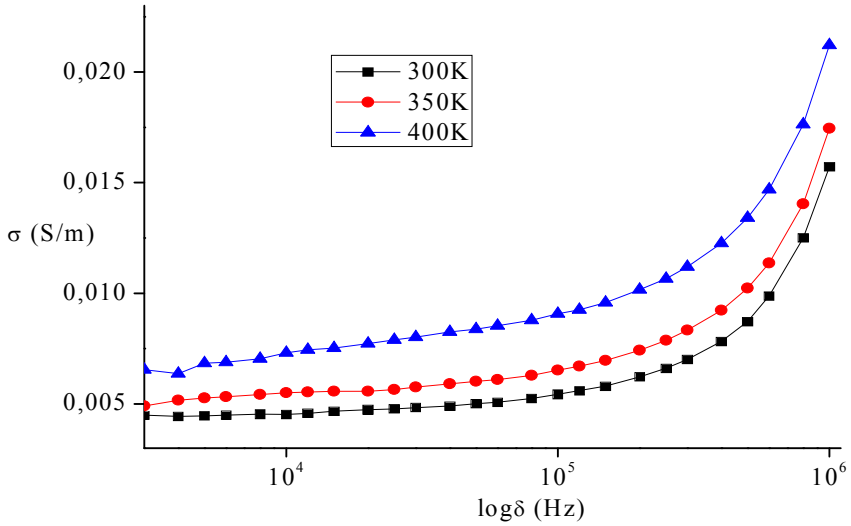


Şekil 8.10. PT ile $FeCl_2$ (veya $FeCl_3$) ve $Cu(acac)_2$'ın olası etkileşim mekanizması

İmajiner kısımda görülen azalma (Şekil 8.9), elektrik alan ile sisteme verilen enerjinin artan katkılama miktarı ile daha az kaybolduğunu göstermektedir. Bu durum, verilen enerjinin kutuplanabilir dipolar yapılar tarafından depolanmasından kaynaklanabilir. Ayrıca, yüksek frekans bölgesinde (1 MHz) imajiner kısmın daha düşük, düşük frekans bölgesinde (1 kHz) ise daha yüksek değerlerde olması, söz konusu dipollerin depoladığı enerjinin frekanstan şiddetle etkilendiğinin açık bir göstergesidir.

8.5. AC İletkenlik

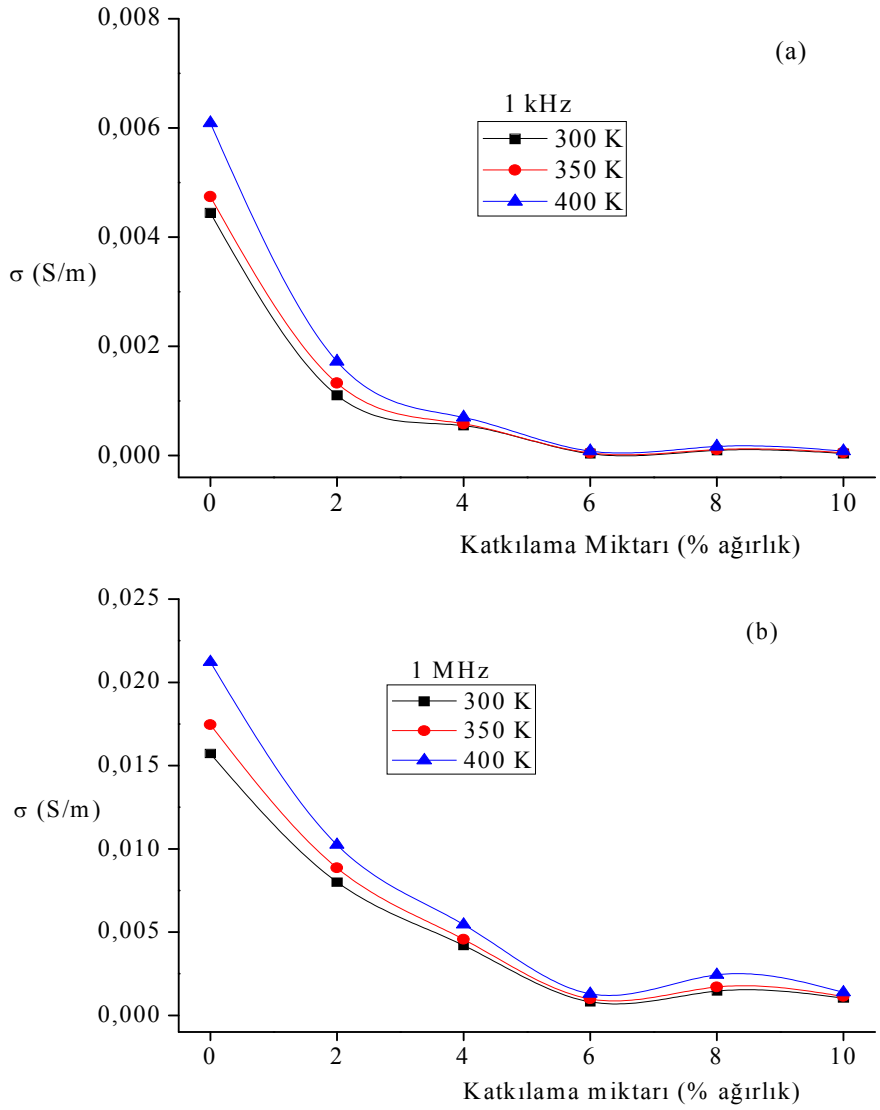
Şekil 8.11'de saf PT için farklı sıcaklıklardaki σ(f) değişimleri verilmektedir.



Şekil 8.11. PT için iletkenliğin frekansa göre değişimi

Yüksek frekanslara doğru zincirdeki yük taşıyıcılarının hareketliliklerindeki artışa bağlı olarak, iletkenliğin belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Buradaki toplam iletkenlik, hem tiyofen halkasındaki delokalize π-elektronlarının hem de demir

üzerinden iyonların hareketinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, iletkenlikte yüksek sıcaklıklarda görülen artış ise, polimerdeki serbest hacmin artmasıyla dış alan etkisindeki söz konusu yük taşıyıcılarının hareketinin daha da kolaylaştığını göstermektedir. Yapılan katkılama işleminin PT'in iletkenliğine etkisi ise, Şekil 8.12'de sıcaklık ve frekansa bağlı olarak verilmiştir.



Şekil 8.12. a) 1kHz, b) 1MHz için belirli sıcaklıklarda iletkenliğin katkılama miktarına bağlı değişimi

Frekanstan bağımsız olarak, iletkenlik katkılama miktarıyla belirgin olarak azalmaktadır. Daha önce de bahsedildiği üzere, katkılanan $Cu(acac)_2$ miktarının artmasıyla, bakır atomları daha çok sayıda kükürt atomu ile etkileşecektir. Bu durumda, kükürt atomunun serbest elektron çiftlerinin bakır atomu ile koordinasyonu sonucunda yük taşıyıcılarının hareketlilikleri kısıtlanacak ve iletkenlik azalacaktır.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın ilk aşamasında, kimyasal polimerizasyon yöntemi ile politiyofen (PT) ve ağırlıkça farklı oranlarda bakır(II) asetilasetonat ($Cu(acac)_2$) tuzu içeren PT/ $Cu(acac)_2$ kompozitleri hazırlandı. Örnek karakterizasyonu için fourier infrared spektroskopisi (FT-IR) ve atomik absorbsiyon spektroskopisi (AAS) kullanıldı. Termal özellikler diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile dielektrik özellikler ise LCR metre ölçümleri ile incelendi.

AAS ölçümleri, birçok çalışmada kullanılan standart yıkama işleminin, polimerizasyonda yükseltgeyici olarak kullanılan $FeCl_3$'ü yapıdan tamamen uzaklaştırmadığını gösterdi. Yine AAS ile polimer yüzeyine adsorplanan metal katyonların miktarı ölçülerek uygun adsorpsiyon izotermi belirlendi. Hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değişim değeri, katyonların polimer yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını ve polimer zinciri ile elektrostatik olarak etkileştiğini gösterdi.

Termal analizlerde PT ve PT/$Cu(acac)_2$ kompozitlerinin DSC termogramlarında yaklaşık 110 ve 180°C'de ilk ısıtmada gözlenen endotermik piklerin, nem çıkışından ve çözücü kaynaklı büyük moleküllerin uzaklaşmasından kaynaklandığı belirlendi.

Polimer içerisindeki metal iyonlarının kükürt atomunun elektron çiftleriyle koordinasyonu sonucu, yapıdaki toplam dipol momentin katkılama ile azaldığı belirlendi. Yüksek frekanslarda ise bu koordinasyonun zayıflamasıyla, dipolar kutuplanabilir birimlerin toplam dipol momenti daha düşük seviyelere indi. Reel kısımda yüksek sıcaklıklarda görülen artış ise, sıcaklık artışıyla serbest hacimdeki büyümenin dipollerin hareket yeteneklerini arttırdığını göstermiştir.

İmajiner kısımda görülen azalma (Şekil 8.9), elektrik alan ile sisteme verilen enerjinin artan katkılama miktarı ile daha az kaybolduğunu göstermektedir. Bu durum, verilen enerjinin kutuplanabilir dipolar yapılar tarafından depolanması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, çalışmada 1kHz'in altında empedans uyumsuzluğundan

dolayı daha düşük frekans değerlerine inilememesi, ε″(f) değişimlerinde olası relaksasyon geçişlerinin gözlenememesine neden olmuştur.

Yüksek frekanslara doğru zincirdeki yük taşıyıcılarının hareketliliklerindeki artışa bağlı olarak, iletkenliğin belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Buradaki toplam iletkenlik, hem tiyofen halkasındaki delokalize π-elektronlarının hem de demir üzerinden iyonların hareketinden kaynaklanmaktadır. Yukarıda bahsedilmiş olan koordinasyona bağlı olarak, katkılama ile yük taşıyıcılarının hareketlilikleri kısıtlanmış ve frekanstan bağımsız olarak, iletkenlik artan katkılama miktarı ile azalmıştır. Ayrıca, iletkenlikte yüksek sıcaklıklarda görülen artış ise, polimerdeki serbest hacmin artmasıyla dış alan etkisindeki söz konusu yük taşıyıcılarının hareketinin kolaylaştığını göstermektedir.

Bu tez çalışmanın tamamlanmasının ardından yapılması düşünülenler aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

* Katkılama miktarı çalışmada kullanılan düzeylerin daha altında ve daha üzerinde değiştirilebilir.

* Katkılama amacıyla farklı asetilasetonat tuzları ve farklı metal tozları kullanılabilir.

* Hem polimerizasyon yöntemi hem de polimerizasyon koşulları değiştirilerek, farklı morfolojik yapılara sahip örnekler hazırlanabilir.

* PT ile diğer iletken polimerleri kullanarak elde edilecek kopolimer esaslı kompozit malzemeler sentezlenebilir.

KAYNAKLAR

Akkurt S., *Plastik Malzeme Bilgisi*, 4th ed., Birsen Yayınevi, İstanbul, 1991.

Başbilen B., Yüzeyi polianilinle kaplanmış pirincin klorürlü ortamdaki elektrokimyasal davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006, 184940.

Baysal B., *Polimer Kimyası*, 3rd ed., O.D.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1981.

Borrelli D. C., Barr M. C., Bulovic V., Gleason K. K., Bilayer heterojunction polymer solar cells using unsubstituted polythiophene via oxidative chemical vapor deposition, *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 2012, **99**, 190-196.

Bower D. I., *An introduction to polymer physics*, 2nd ed., University Press, Cambridge, 2002.

Chowdhury A. N., Saleh F. S., Rahman M. R., Rahim A., Influence of pH on the specific surface area of polyaniline matrices, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **109**, 1764.

Dai L., Conjugated and Fullerene-Containing Polymers for Electronic and Photonic Applications: Advanced Syntheses and Microlithographic Fabrications, *Polymer Reviews*, 1999, **39**, 273-387.

Deniz İş Ö., Ana zincirinde Pirol ve Karbazol grupları içeren imin polimerlerin sentezi ve bazı özelliklerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 2009, 258917.

Gerard M., Chaubey A., Malhotra B. D., Applications of conducting polymers to biosensors, *Biosensors&Bioelectronics,* 2002, **17**, 345-359.

Gnanakan S., Rajasekhar M., Subramania A., Synthesis of Polythiophene Nanoparticles by Surfactant-Assisted Dilute Polymerization Method for High Performance Redox Supercapacitors, *International Journal of Electrochemical Science ,* 2009*,* **1294**, 240-250.

Gok A., Omastova M., Yavuz A., Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants, *Synthetic metals*, 2006, **26**, 28-34.

Gonçalves V. C., Balogh D. T., Optical chemical sensors using polythiophene derivatives as active layer for detection of volatile organic compounds, *Original Research Article Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **162**, 307-312.

GYTE Organik Elektronik Araştırma Grubu, İletken Polimerler, GYTE, http://www.polimerler.com/iletken%20polimerler/iletken%20polimerler.htm (Ziyaret tarihi: 7 Nisan 2012).

İyibakanlar G., Polimerlerin dielektrik özelliklerinin sıcaklık ve frekansla değişimlerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003, 133165.

Kumar D., Sharma R. C., Advances in Conducting Polymers, *Eur. Polym. J.*, 1998, **34**, 1053-1060.

MacDiarmid A. G., Heeger A. J., Organic Metals and Semiconductors - The Chemistry of Polyacetylene, $(CH)_x$, and Its Derivatives, *Synthetic Metals*, 1979, **1**, 101-118.

MacDiarmid A. G., Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2581-2590.

Mohd H., Saion E., Kassim A., Yahya N., Mahmud E., Conjugated Conducting Polymers: A Brief Overview, *JASA*, 2007, **2**, 63-68.

Özkara Ş., İndolün karbon fiber ve platin elektrod yüzeylerinde tiyofen ile rastgele alternatif kopolimerizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004, 175796.

Özkazanç E., PVDF(Poli(Vinilidin Florür))'de moleküler yönelmenin dielektrik özellikler ve relaksasyon geçişleri üzerine etkisi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2005, 168812.

Saçak M., *Polimer Kimyası*, 4th ed., Gazi Yayınevi, Ankara, 2002.

Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 4th ed., Gazi Yayınevi, Ankara, 2005.

Sahin E., Camurlu P., Toppare L., Mercore V., Cianga I., Yağcı Y., Conducting copolymers of thiophene functionalized polystyrenes with thiophene, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, **192**, 3-5.

Schultze J. W., Karabulut H., Application potential of conducting polymers, *Electrochimica Acta*, 2005, **50**, 1739-1745.

Sığırcık G., İyonik sıvıda poliselenofen, politiyofen sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2011, 287151.

Silva A. J. C., Nogueira F. A. R., Tonholo J., Ribeiro A. S., Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, **95**, 2255–2259.

Sun J., Zhang B., Katz H. E., Materials for Printable, Transparent, and Low-Voltage Transistors, *Adv. Funct. Mater*, 2011, **21**, 29–45.

Tager A., *Physical Chemistry of Polymers*, 3rd ed., Mir Publishers, Moscow, 1978.

Tokgöz S., Enerji depolamada polimer modifiye karbon fiber mikro elektrot geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 223144.

Van Krevelen D. W., *Properties of Polymers*, 2nd ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2000.

Vu T., Pavlik M., Hebestrei N., Rammelt U., Plieth W., Pfleger J., Nanocomposites based on titanium dioxide and polythiophene: Structure and properties, *Reactive & Functional Polymers*, 2005, **65**, 69–77.

Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P., Teasdale P. R., *Conductive Electroactive Polymers*, 3rd ed, CRC Press, Boca Raton, 2009.

Ward I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed., John Wiley, London, 1971.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Lüleburgaz'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2004 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde başladığı lisans eğitimini 2008 yılında tamamladı. Eylül-2010 yılında Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.