

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK SICAKLIKLARDA WOLLASTONİT KATKILI
NR-SBR ELASTOMER ESASLI POLİMERLERİN
DİELEKTRİK SPEKTROSKOPİ ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba YÜKSEL

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı :Yrd. Doç. Dr. Erdoğan ŞENTÜRK

Haziran 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK SICAKLIKLARDA WOLLASTONİT KATKILI
NR-SBR ELASTOMER ESASLI POLİMERLERİN
DİELEKTRİK SPEKTROSKOPİ ANALİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba YÜKSEL

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Erdoğan ŞENTÜRK

Bu tez 07/06/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr.
Erdoğan ŞENTÜRK
Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr.
Sıtkı DUMAN
Üye

Yrd. Doç. Dr.
Ergün NART
Üye

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın konusunu bana teklif eden, çalıőmamın her aőamasında bilimsel birikimi ve deneyimleriyle yanımda olan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Erdoğan ŞENTÜRK' e...

Malzeme teminini sağlayan Yrd. Doç. Dr. Ergün NART ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet DEMİRER' e...

Deneyssel ölçümleri gerçekleőtiren Arő. Gör. Mustafa OKUTAN ve deney sonuçlarının iőlenmesinde yardımcı olan Arő. Gör. Salih AKBULUT' a...

Beni çalıőmalarım ile ilgili yüreklerendiren, her konuda yardım ve desteklerini yanımda hissettiğim babam Kadir YÜKSEL ve annem Fatma YÜKSEL' e sonsuz minnet ve teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| TEŞEKKÜR..... | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | v |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | vii |
| TABLolar LİSTESİ..... | iv |
| ÖZET..... | x |
| SUMMARY | xi |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ | 1 |
| BÖLÜM 2. | |
| POLİMER VE BİR POLİMER ÇEŞİDİ OLAN ELASTOMER VE KAUÇUKLARIN YAPISI..... | 3 |
| 2.1. Polimerlerin Tanımı ve Özellikleri..... | 3 |
| 2.2. Bir Polimer Çeşidi Olan Elastomerin Özellikleri | 4 |
| 2.3. Kauçuğun Tarihi Gelişimi | 5 |
| 2.4. Kauçuğun Tanımı ve Özellikleri | 6 |
| 2.5. Kauçuk Çeşitleri | 7 |
| 2.5.1. Doğal kauçuk..... | 8 |
| 2.5.2. Yapay kauçuk | 8 |
| 2.6. Wollastonit..... | 9 |
| BÖLÜM 3. | |
| DİELEKTRİK MALZEMELER İÇİN ÖNERİLEN TEORİK YAKLAŞIMLAR..... | 10 |
| 3.1. Dielektrik Malzemenin Uygulanan Elektrik Alan Sonucu Atomlarının Hareketi | 10 |

| | |
|--|----|
| 3.2. Dielektrik Ölçüm Sonuçlarının Analizi İçin Teklif Edilen Teorik Yaklaşımlar..... | 13 |
| 3.1.1. Debye modeli..... | 14 |
| 3.1.2. Cole-Cole modeli..... | 16 |
| 3.1.3. Cole-Davidson modeli..... | 20 |
| 3.1.4. Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) modeli..... | 23 |
| 3.1.5. Havriliak-Negami modeli..... | 24 |
| BÖLÜM 4. | |
| DENEYSEL SİSTEM VE ÖLÇME TEKNİĞİ | 28 |
| 4.1. Deneyin Uygulanması | 28 |
| BÖLÜM 5. | |
| DENEYSEL SONUÇLAR..... | 31 |
| 5.1. Seçilen Bazı Özel Frekanslarda Sıcaklık-Dielektrik Sabitinin Analizi | 31 |
| 5.1.1. Dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklıkla değişimi | 31 |
| 5.1.2. Dielektrik sabitinin imajiner kısmının sıcaklıkla değişimi..... | 33 |
| 5.2. İletkenliğin Sıcaklık Analizi | 34 |
| 5.3. Seçilen Bazı Özel Sıcaklıklarda Frekans-Dielektrik Sabiti Analizi | 36 |
| 5.3.1. Seçilen bazı özel sıcaklıklarda dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi | 36 |
| 5.3.2. Yüksek sıcaklıklarda dielektrik sabitinin imajiner kısmının frekansla değişimi | 39 |
| 5.4. Seçilen Bazı Özel Sıcaklıklarda Frekans-İletkenlik Analizi..... | 43 |
| 5.5. Dielektrik Sabitinin İmajiner Kısmının Reel Kısmına Bağlılığı | 45 |
| BÖLÜM 6. | |
| SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 50 |
| KAYNAKLAR | 52 |
| ÖZGEÇMİŞ | 54 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-------------------|--|
| AC | : Alternatif akım |
| α_0 | : Polarize olabilirlik katsayısı |
| α | : Relaksasyon zamanının dağılım parametresi |
| β | : Relaksasyon piklerinin simetrik dağılımını temsil eden dağılım parametresi |
| D | : Yer değiştirme vektörü |
| DC | : Doğru akım |
| HN | : Havriliak-Negami fonksiyonu |
| | : Faz farkı |
| \vec{E} | : Elektrik alan vektörü |
| ϵ | : Dielektrik sabiti |
| ϵ^* | : Kompleks dielektrik sabiti |
| ϵ_0 | : Statik dielektrik sabiti |
| ϵ_∞ | : Dinamik dielektrik sabiti |
| ϵ' | : Dielektrik sabiti reel kısmı |
| ϵ'' | : Dielektrik sabiti imajiner kısmı |
| $\Delta\epsilon$ | : Dielektrik şiddet |
| $\Phi(t)$ | : KWW fonksiyonu |
| g | : Koralasyon faktörü |
| j | : Akım yoğunluğu |
| k | : Boltzmann sabiti |
| K | : Kelvin |
| KWW | : Kohlrausch-Williams-Watts |
| N | : Elektrik dipollerinin konsantrasyonu |
| NR | : Doğal Kauçuk |

| | |
|----------------|--|
| μ | : Polimer zincir segmentinin dipol momenti |
| ρ | : Yük yoğunluğu |
| SBR | : Stiren-Butadien kauçuk |
| σ | : İletkenlik |
| T | : Sıcaklık |
| T _g | : Faz geçiş sıcaklığı |
| τ | : Relaksasyon zamanı |
| w | : Açısal frekans |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Bir elastomerin çekme kuvveti sonucu düzenli bir sistem oluşturmaya başlaması [1]..... | 5 |
| Şekil 2.2. Kauçuk ağacından lateks sıvısını elde edilmesi [7] | 7 |
| Şekil 2.3. Doğal kauçuğun kimyasal gösterimi [7] | 8 |
| Şekil 2.4. Stiren Butadien kauçuğunun kimyasal gösterimi [7] | 9 |
| Şekil 3.1. Bir elektrik alan etkisi altında atomların yönelişi [14] | 10 |
| Şekil 3.2. Dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmının Debye Modeline göre frekansla değişimi [20]..... | 15 |
| Şekil 3.3. Debye Modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının reel kısma bağlılığı [20] | 16 |
| Şekil 3.4. Cole-Cole modeline göre dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi [20]..... | 18 |
| Şekil 3.5. Cole-Cole modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının frekansla değişimi [20]..... | 18 |
| Şekil 3.6. Cole-Cole modeline göre kayıp faktörünün dielektrik sabitinin reel kısma bağlılığı [20] | 19 |
| Şekil 3.7. Cole-Davidson modeline göre dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi [20]..... | 21 |
| Şekil 3.8. Cole-Davidson modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının frekansla değişimi [20]..... | 21 |
| Şekil 3.9. Cole-Davidson modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının reel kısma bağlılığı [20] | 22 |
| Şekil 3.10. Cole-Davidson modeline göre kayıp faktörünün dielektrik sabitinin reel kısmına bağlılığı [20] | 22 |
| Şekil 3.11. KWW modeline göre dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi [20]..... | 24 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.12. Havriliak-Negami modeline göre dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmının frekansla değişimi [20] | 26 |
| Şekil 3.13. Havriliak-Negami modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının reel kısma bağlılığı [20] | 27 |
| Şekil 3.14. Havriliak-Negami modeline göre kayıp faktörünün reel kısma bağlılığı | 27 |
| Şekil 4.1. Ölçümü yapılacak malzemelerin geometrisi ve bağlantı şekli..... | 28 |
| Şekil 4.2. HP 4194 A Impedance-Gain/Phase analizörü..... | 29 |
| Şekil 5.1. Seçilen bazı özel frekanslarda dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklıkla değişimi..... | 31 |
| Şekil 5.2. Seçilen bazı özel frekanslarda dielektrik sabitinin imajiner kısmının sıcaklıkla değişimi..... | 33 |
| Şekil 5.3. DC iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi | 34 |
| Şekil 5.4. Seçilen bazı sıcaklıklarda dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi | 36 |
| Şekil 5.5. Seçilen bazı sıcaklıklarda dielektrik sabitin imajiner kısmının frekansla değişimini | 39 |
| Şekil 5.6. Dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi | 41 |
| Şekil 5.7. Dielektrik sabitinin imajiner kısmının frekansla değişimi | 42 |
| Şekil 5.8. Seçilen bazı sıcaklıklarda iletkenliğin frekansla değişimi | 43 |
| Şekil 5.9 Dielektrik sabitinin imajiner kısmının reel kısmına bağlılığı..... | 45 |
| Şekil 5.10. s parametresinin sıcaklıkla değişimi | 48 |
| Şekil 5.11. τ parametresinin sıcaklıkla değişimi | 49 |

TABLolar LİSTESİ

| | | |
|-------------|---|----|
| Tablo 2. 1. | Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması [1] | 3 |
| Tablo 5. 1. | w_p değerinin sıcaklıkla değişimi..... | 45 |
| Tablo 5. 2. | Deney sonucu elde edilen dataların teoriye fit edilmesiyle elde edilen değerler | 47 |

ÖZET

Anahtar kelime: NR-SBR, Dielektrik Sabiti, İletkenlik

Bu çalışmada wollastonit katkılı NR-SBR kauçuğunun 303 K - 453 K sıcaklık ve 100 Hz - 10 MHz frekans aralığında dielektrik spektroskopi analizi yapıldı. Dielektrik sabitin gerek reel gerekse imajiner kısımlarının analizi muhtemel bir faz geçişine işaret etti. Yapılan ölçümler sonucu malzemenin dielektrik sabitinin hem reel hem de imajiner kısımlarının frekansla değişimleri Havriliak-Negami modeline uygun bulundu. Ancak model, ilgili parametrelere bağlı olarak iletkenliğin de rol oynadığı Debye modeline dönüştürüldü. Modele fit edilen dielektrik deney sonuçlarından malzeme ile ilgili karakteristik parametreler çıkarıldı. Sonuçlar incelenen sıcaklık ve frekans aralığında muhtemel bir faz geçişi ve bir relaksasyon mekanizmasının varlığını ortaya koydu. Bu mekanizmanın dinamiği açıklandı.

Ayrıca incelenen malzemenin iletkenlik davranışı polimerlerde sıkça görülen iyonik iletkenlikle özdeşleştirildi. İlgili parametreler ile iletkenlik olayı karakterize edildi.

ANALYSIS OF DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF NR-SBR ELASTOMER BASED POLYMER WITH WOLLASTONIT ADDITIVE AT HIGH TEMPERATURE

SUMMARY

Key words: NR-SBR, Dielectric Constant, Conductivity

In this study, a dielectric spectroscopy analysis of NR-SBR rubber with wollastonit additives was carried out 303 K – 453 K temperature interval and 100 Hz – 100 MHz frequency range. Analysis of dielectric constant in both real and imaginary parts indicated a phase transition. At the end of the measurements, dependencies of both real and imaginary parts of dielectric constant with frequency were found complying with Havriliak-Negami model. However, model was converted to Debye model in which conductivity is also important depending on relevant parameters. Characteristic parameters relating to material were found from the result of dielectric experiments. Results indicate a probable phase transition at the temperature and frequency range and a relaxation mechanism. Dynamics of the mechanism was explained.

On the other hand, the conductivity behaviour of the material was identified with ionic conductivity which is seen in polymer. Relevant parameters and conductivity was characterized.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Monomer adı verilen basit moleküllerin kimyasal bağlarla birleşerek oluşturdukları yüksek ağırlıklı maddelere polimer denir. 19. yüzyılın ortalarında organik kimyacılar rastlantısal olarak yüksek ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiştir ve yeni polimer türleri meydana getirilmiştir. Bu alanın öncüsü kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953' de Nobel ödülünü alan Alman kimyager Herman Stauding' dir. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlardır ve artık günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır [1].

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilgilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir. Polimer malzemeler işte bu fiziksel özelliklerine bağlı olarak termosetler, termoplastikler, elastomerler olmak üzere üç sınıfa ayrılır [2].

Günümüzde polimerik malzemelerin kullanım alanları genişlemiştir. Polimer malzemeler plastik ve kauçuk sanayisinde, ileri mühendislik malzemelerinin üretiminde, uzay ve havacılık sanayisinde, savunma ve silah sanayisinde, bina iç ve dış tesisatlarında, makine sanayisinde, otomotiv sanayisinde, tekstil sanayisinde, yapıştırıcı üretiminde, oyuncak ve hediyelik eşya üretiminde, kozmetik sanayisinde, tıpta ve eczacılıkta, kısaca akla gelebilen hemen hemen her alanda kullanım yaygınlığına sahiptir [3]. Polimer malzemelerin hafif olması, kimyasal etkilere karşı dayanıklı olmaları, özelliklerinin istekler doğrultusunda değiştirilebilmesi, hijyenik olmaları polimer malzemelerin yaygın olarak kullanılma sebeplerinden bazılarıdır.

Burada bir polimer türü olan elastomerler hakkında kısaca bahsetmek uygun olacaktır. Elastomerler çekme kuvveti altında çok yüksek uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığında ilk haline dönen, çapraz ağ yapısına sahip polimerlere denir. Elastomerler gösterdiği yüksek elastiklik sayesinde bu ismi almıştır [1]. Elastomerlerin diğer polimerlerden farklı bu elastikiyet özelliği kısaca tanımlanacak olursa elastomerik polimerler çekildiği zaman yüksek oranda uzayıp çekme kuvveti kalktığında ise deformasyona uğramadan ilk hallerine geri dönmeleridir denilebilir. Bununla beraber sıcaklık değişimiyle yani oda sıcaklığından parçalanma sıcaklığına kadar geniş bir alan içerisinde elastik özelliklerini kaybetmezler [4]. Elastomerler kullanım yaygınlığına göre poliisopiren (ya da doğal kauçuk), polibütadiyen, poliisobütilen, ve poliüretan olarak gruplandırılabilir [5].

Bu örneklerden anlaşıldığı gibi, çalışma günlük hayatımızı kolaylaştıran her an karşımıza çıkan bir polimer çeşidi olan NR-SBR elastomer esaslı malzemeler ya da yaygın adıyla doğal ve yapay kauçukların üzerine geliştirildi.

Kauçuklar üzerine birçok çalışma yapıldı. Bu çalışmada şimdiye kadar yapılmayan wollastonit katkılı NR-SBR malzemesinin dielektrik özelliklerinin sıcaklık ve frekansa bağlılığı, DC ve AC iletkenlik mekanizmaları ile dielektrik relaksasyon olayı incelenmiştir.

Ayrıntılara geçmeden önce ikinci bölümde polimer ve bir polimer çeşidi olan NR-SBR kauçuklarından ve tarihi gelişiminden bahsetmek uygun olur. Üçüncü bölümde dielektrik malzemeler için önerilen yaklaşımlar ve Havriliak-Negami fonksiyonu mevcuttur. Dördüncü bölümde çalışmanın deneysel detaylarından bahsedildi. Beşinci bölümde deneyden elde edilen verilerin değerlendirilmesine yer verilmiştir. Altıncı ve son bölümde ise sonuçlar ve öneriler yer almaktadır.

BÖLÜM 2. POLİMER VE BİR POLİMER ÇEŞİDİ OLAN ELASTOMER VE KAUÇUKLARIN YAPISI

2.1. Polimerlerin Tanımı ve Özellikleri

Küçük mol kütleli kimyasal maddelere monomer denir. Monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak kendilerinden daha büyük moleküller oluştururlar. Orta büyüklükte oluşan moleküllere oligomer adı verilirken, yüzlerce monomerin birleşmesinden oluşan çok daha büyük moleküllere ise polimer adı verilir [6]. Çok sayıda monomerin oluşturduğu uzun polimer molekülü bir zincire benzediği için, polimer zinciri olarak da ifadesi yaygındır [1].

Polimerleri sınıflandırmada kullanılan evrensel bir sistem henüz yoktur. Fiziksel özelliklerine göre sınıflandırma polimerleri sınıflandırmada kullanılan yöntemlerden sadece birisidir. Bu sınıflandırmada polimerler 3 ana sınıfa ayrılır: termosetler, termoplastikler, elastomerler [5].

Tablo 2.1. Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması [1]

| POLİMERLER | | |
|------------------|-----------------|----------------|
| TERMOSETLER | TERMOPLASTİKLER | ELASTOMERLER |
| Polyester, | Polietilen, | Kauçuk, |
| Epoksi, | Polikarbonat, | Polibütadien, |
| Fenolformadehit, | Naylon, | Polikloropren, |
| ... | ... | ... |

Tabloda polimerlerin sınıflandırılması gösterilmiştir. Bu sınıflandırmanın polimerlerin fiziksel yapılarına göre olduğunu bir önceki paragrafta ifade edildi. Bu fiziksel özellikler polimerleri küçük moleküllerden ayırır. Polimerlerin fiziksel hallerini tanımlarken iki önemli özelliği incelemek gerekir. Bunlar, amorf yapı ve kristal yapıdır ve birçok polimer her iki halde de bulunur. Kristal ve amorf yapılar aslında polimer zincirinin oluşturduğu, sırasıyla, düzenli ve düzensiz yapıya tekabül eder. Diğer bir deyişle, eğer zincirler belirli bir düzen içinde yerleşirlerse kristal yapı, tamamen düzensiz bir şekilde birbirlerine dolanırlarsa amorf yapı oluşur [1]. Polimerlerin fiziksel yapısı ise amorf yapıdır yani düzensiz yapıdır.

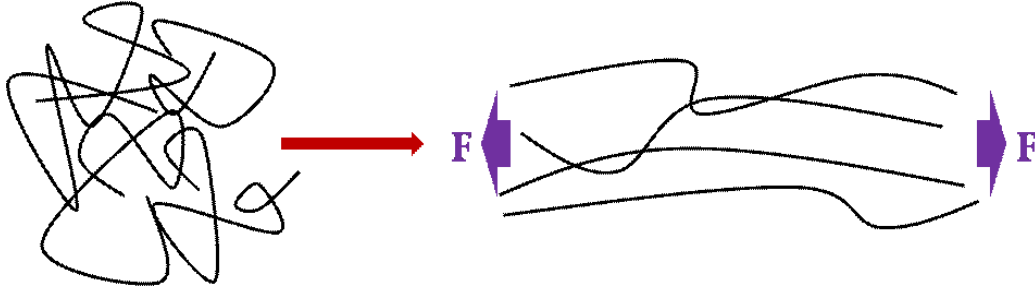
Polimerler, her alanda yaygın olarak kullanılan çok yönlü malzemelerdir. Gündelik hayatımızda polimerden yapılmış birçok malzeme görebiliriz. Polimerik malzemelerin bu kadar yaygın olmalarının sebepleri çok yönlü kullanıma yatkın, hafif, güvenli, dayanıklı ve düşük maliyetli olmalarıdır.

2.2. Bir Polimer Çeşidi Olan Elastomerin Özellikleri

Çekme kuvveti altında çok yüksek uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığı anda ilk haline dönen polimerlere elastomer adı verilir. Bilimsel literatürde elastomer olarak anılan bu polimer gösterdiği yüksek elastiklik özelliğinden dolayı bu ismi almıştır. Elastomer yerine kauçuk adı sıklıkla kullanılmakla birlikte olup kauçuk tanımı sadece çapraz bağa sahip olmayan kauçuk benzeri polimerler için kullanılmalıdır [1,6].

Elastomerlerin elastiklik özelliği tamamen polimer zincirlerinin arasındaki düşük çapraz bağ yoğunluğuna ve sahip olduğu düzensiz yapıya bağlıdır. Düzensiz ve rastgele dizilmiş moleküller tamamen amorf bir yapıya sahiptir. Bu sebeple, elastomeri oluşturan polimer zincirleri birbirlerinin üstünden, kendi içlerinden geçerek etrafta rastgele bükülür dururlar. Bunun sebebi bu düzensiz yapılarının onların sahip olduğu en düşük enerji seviyesi olmasıdır [1].

Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi bu düzensiz yapı uygulanan bir dış kuvvet sonucunda her bir zincir, çekme yönünde hizalanmaya ve düzenli bir sistem oluşturmaya başlar [8].



Şekil 2.1. Bir elastomerin çekme kuvveti sonucu düzenli bir sistem oluşturmaya başlaması [1]

Bir kuvvet sonucu moleküllerin bu hizalanmış konumlarına gelmesi yüksek enerji seviyesine geçtiğini gösterir ve elastomerler bu yüksek enerji seviyesinde kalmayı tercih etmezler. Bu sebeple, elastomere uygulanan çekme yükü kaldırıldığı anda, polimer zincirleri, ilk hallerinde buldukları rastgele bükümlü, karmaşık ve düzensiz yapıya dönerek üzerlerindeki enerjiyi bırakırlar [8].

Elastomerin yukarıda anlattığımız davranışı sergileyebilmesi için ana polimer zinciri üzerindeki kovalent bağların etrafındaki hareketin kolay olması gerekir. Bu da elastomerlerin camsı geçiş sıcaklığının oda sıcaklığının üzerinde olmasına, çapraz bağ yoğunluğuna ve amorf olmalarına sebep olur. Diğer bir deyişle polimerin elastomer olabilmesi için bu üç temel özelliğe sahip olması gerekir [1].

2.3. Kauçuğun Tarihi Gelişimi

Bundan yüzyıllarca önce Güney Amerika'da, Brezilya'nın şimdi bulunduğu yerde Amazon bölgesinde yaşayan yerliler, bir ağacın kabuğunu baltayla kestiklerinde içinden beyaz, yapışkan, süt gibi bir sıvının damla damla aktığını görmüşlerdi [9]. Kızılderililer bu sıvıyı gözyaşına benzettiklerinden dolayı bu ağaca kızılderili dilinde "Ağlayan ağaç" anlamına gelen "kauçi" adını verdiler. Sonradan bu sıvıyı toplayıp

kurutmayı, çocuklarına şimdiki “top”lar gibi zıplayan oyuncaklar yapmayı öğrendiler [10].

Amerika’ya yaptığı ikinci seyahat esnasında, Kristof Kolomb kızılderili çocukların ellerinde gördüğü bu oyuncaklarla çok ilgilendi [9] ve böylece kauçuğu Avrupa'ya ilk getiren Kristof Kolomb oldu. 18. yüzyılda iki Fransız botanikçi, François Fresneau ve Charles De La Condamine, uzunca bir süre Güney Amerika’da kaldılar. Kauçuk ağacını ilk tanıtan 1730’da Fresneau oldu. La Condamine, 1736’da Paris’e kauçuk örnekleri gönderdi ve yerlilerin kauçuktan nasıl ayakkabı, savaş kalkanı ve şişe yaptıklarını, ayrıca bu maddeden su sızdırmaz malzeme olarak nasıl yararlandıklarını anlattı. Bundan sonra kauçuğun kullanımı yaygınlaştı. Fakat 19. yüzyılın ortalarına kadar kauçuk az bulunan ve pahalı bir madde olarak kaldı. Kauçuk başlangıçta yalnızca Güney Amerika’dan ve özellikle de Brezilya’dan sağlanabiliyordu. Artık günümüzde kauçuk üretimi çok yaygın hale gelmiştir [7].

2.4. Kauçuğun Tanımı ve Özellikleri

Kauçuk uzun ve ince bir ağaçtır. Sıcak ve bol yağışlı bölgelerde yetişir. Ağacın gövdesi açık renk ve düzdür. Uzunluğu ortalama 20-25 m’ yi, gövdesinin çevresi de 75-100 cm’ i bulur. Sıvı halindeki kauçuk sütü, ağacın gövdesi ile kabuğu arasındadır. Süte benzeyişi dolayısıyla Latince “süt” anlamına gelen “latex” kelimesiyle tanımlanır. Kauçuk, bu lateks sıvısının kurutulmasıyla elde edilen üründür. Fiziki ürünler arasında kauçuk; yumuşaklık, dayanıklılık, elastiklik, su ve hava geçirmeme özelliği, yapıştırıcılık ve elektriğe karşı direnciyle çok önemli bir üründür. Hakiki kauçuk tekrar tekrar birçok defalar uzatıldığında hemen hemen ilk baştaki orijinal boyutlarına yeniden geri gelir. Bu özelliği de kauçuğu, sentetik kauçuktan ve kauçuk gibi maddeleri ihtiva eden diğer bütün maddelerden ayırır [7].



Şekil 2. 2. Kauçuk ağacından lateks sıvısını elde edilmesi [7]

Kauçuklar, oda sıcaklığında amorf, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) oda sıcaklığından küçük olan ve seyrek çapraz bağlarla elastomer haline dönen polimer maddelerdir. Kauçuklar oda sıcaklığında önemli bir elastikliğe sahiptirler. Bu kauçukların karmaşık halde duran molekül zincirlerinin uzatılabilir olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte sıcaklık artıçça, malzemenin akışkanlık özelliği artar ve termoplastik davranış gösterir [10]. Elastomerler kauçuklardan farklı olarak yüksek sıcaklıklarda termoplastik özellik göstermezler. Bunun sebebi elastomerlerin seyrek çapraz bağlarla bağlanma sonucu molekül zincirlerinin birbirlerine göre sabit bir konumda olmalarıdır [11].

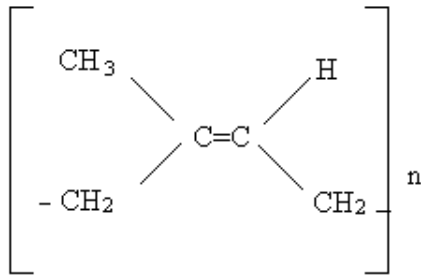
2.5. Kauçuk Çeşitleri

Kauçuklar genel anlamda doğal ve sentetik kauçuklar olarak sınıflandırılırlar. Bir diğer sınıflandırma ise kullanım yaygınlığına göredir. Bu sınıflandırmada kauçuklar genel kullanım kauçukları, özel kullanım kauçukları olarak ikiye ayrılır. Ticari amaçlı doğal kauçuk (NR) üretiminin çoğunluğu Hevea Brasiliensis ağacının lateksinden elde edilir. İçerik değişebilmekle beraber %36 toplam katı madde (kauçuk %33), %1 – %1,5 proteinli maddeler, %1 – %2,5 reçineli maddeler, %1'den az kül, %1 şekerli maddeler ve %60 sudan meydana gelir. Dünyada en çok

kullanılan kauçuk türünde Stiren-butadien kauçuğudur. 75/25 oranında butadien/stiren karışımlarını ihtiva etmektedir. Stiren-butadien (SBR), doğal kauçuğa (NR)'a göre yorulma, yaşlanma ve ısıya dayanıklılık özellikleri daha iyidir. Tekrarlanan esneme gerilmelerine dayanımı çok iyidir [7].

2.5.1. Doğal kauçuk

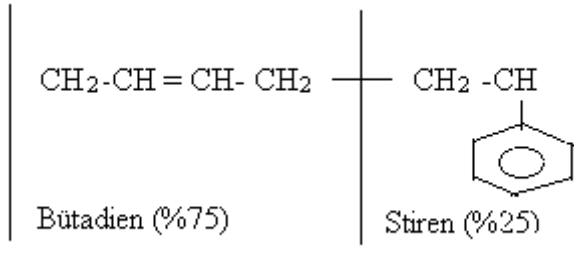
Daha önce ifade edildiği gibi doğal kauçuk bir ağaçtan elde edilir. Bu ağacın en iyi cinsleri Ekvator bölgesinde yetişir. Kauçuk bu ağaçtan elde edilen lateks (kauçuk sütü) sıvısının işlenmesiyle elde edilir. Kauçuk sütünün ancak üçte biri kauçuktur. Geri kalanı ise içinde en çok su bulunan bir bileşiktir. Elde edilen kauçuk küçük, dağınık damlacıklar ya da kürecikler halindedir. Minik kauçuk damlacıkları pıhtılaşır, daha büyük, katı yumrular haline gelir. Ham kauçuk beyaz renkli, süngerimsi bir maddedir [12]. Doğal kauçuğun ampirik formülü C_5H_8 olduğu söylenebilir.



Şekil 2. 3. Doğal kauçuğun kimyasal gösterimi [7]

2.5.2. Yapay kauçuk

Bilim adamları doğal kauçuğa benzeyen bir madde elde etmek için yıllarca uğraştılar. 1933'te iki Alman kimyacı stiren-bütadien kauçuğunu geliştirdiler; stiren-bütadien kauçuğu kısaca SBR olarak bilinir [12]. SBR kauçuğunun kimyasal formülü şekil 2.4' te gösterilmiştir.



Şekil 2. 4. Stiren Butadien kauçuğunun kimyasal gösterimi [7]

2.6. Wollastonit

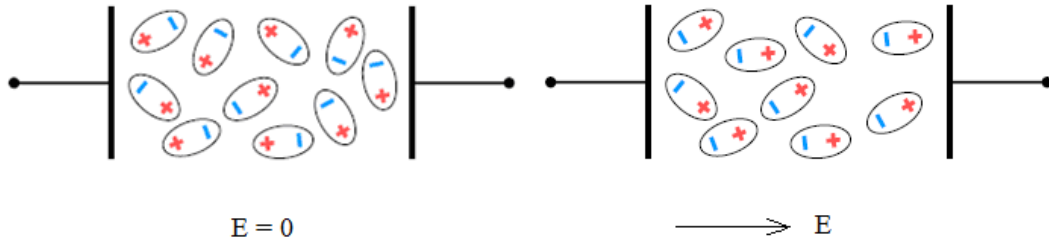
Asit intrusiflerin kalkerlerle kontağında oluşan bir kalsiyum silikat minerali (CaSiO_3) dir. Saf halde rengi beyazdır. Lifsi bir görünüşe sahiptir. Belli başlı özellikleri; enerji tasarrufu yanında yüksek ısıya dayanıklı, mekanik direnci yüksek, iyi izolasyon kabiliyeti özelliklerinden bazılarıdır [7].

BÖLÜM 3. DİELEKTRİK MALZEMELER İÇİN ÖNERİLEN TEORİK YAKLAŞIMLAR

3.1. Dielektrik Malzemenin Uygulanan Elektrik Alan Sonucu Atomlarının Hareketi

Malzeme dışarıdan uygulanan bir elektrik alan sonucu yük depolayabilme kapasitesine sahipse dielektrik olarak adlandırılır. Diğer bir deyişle dielektrik, malzemenin yalıtkanlığının bir ölçüsüdür. Polimerler iyi bir dielektrik malzeme olarak bilinir. Polimer ile ilgili dielektrik çalışmalar 1958 yılında başlamıştır. Polimerlerin elektriksel endistrüde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon süreleri ile ilgili dielektriksel özelliklerin incelenmesi konusunda birçok araştırma yapılmıştır [8].

Polimerlerin dielektrik özelliğini gözlemleyebilmek için polimer malzemeye dışarıdan bir elektrik alan uygulanmalıdır. Aşağıdaki şekilde bir dielektrik malzemenin elektrik alan sonucu atomlarının hareketi görülmektedir [13].



Şekil 3.1. Bir elektrik alan etkisi altında atomların yönelişi [14]

Bir E elektrik alanına yerleştirilen nötr bir atoma ne olur? Atom yüklü olmadığından elektrik alanın bir etkisi olmaz denilemez. Şekil 3.1. deki gibi dielektrik içindeki atom veya moleküllerin pozitif yük merkezleri ile negatif yük merkezlerinin elektrik alan etkisiyle birbirinden ayrılması gözlenir yani elektrik dipolünün oluşması şeklinde ifade edilebilir.

Diğer bir deyişle aralarında l uzaklığı bulunan eşit büyüklükteki fakat zıt işaretli noktasal iki yükün oluşturduğu sisteme dipol denir. Bu kutuplanma Őekildeki gibi meydana gelmektedir. Kutuplanma elektrik alan Őiddetiyle doğru orantılıdır [15]. Malzemenin polarize olabirlilik katsayısı (α_0) ile karakterize olur.

Bir elektrik alan etkisinde olan tüm atom ve iyonlarda bu tür kutuplanma meydana gelebilir. Elektrik alan değişimi süresince, elektronlar bu değişime tepki verebildiği sürece ya da değişimi izleyebileceği sürece elektrik dipol moment oluşturur.

Elektrik alanın dielektrik malzemeler üzerindeki etkileri dielektrik sabiti, kutuplanabilirlik, relaksasyon ve elektriksel kutuplanma gibi ifadeleri ortaya koyar.

Elektriksel bir ortam aşağıdaki denklemlerle [14] ifade edilir;

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad (3.1)$$

Burada \vec{D} yer değiştirme vektörüdür. ϵ , dielektrik katsayısı ϵ_0 ise boşluğın dielektrik sabitidir.

Akım yoğunluğunun (\vec{j}) elektrik alana bağlılığı aşağıdaki denklemlerle ifade edilmiştir.

$$\vec{j} = \rho \vec{E} \quad (3.2)$$

Burada ρ yük yoğunluğudur.

Elektrik alan vektörünün kompleks formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \vec{E}_0 i \sin(\omega t) \quad (3.3)$$

Burada ω açısal frekans ve t süredir.

Benzer şekilde de yer değiştirme vektörünün kompleks formu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta) + \vec{D}_0 i \sin(\omega t - \delta) \quad (3.4)$$

, faz farkıdır. Buradan elektrik alanın sinüsel bir büyüklük olduğu görülür. Aslında elektrik alan vektörüne dik bir manyetik alan vektörü de bulunmaktadır fakat incelenen özellik açısından bu çalışmada manyetik alan vektörüyle ilgili ayrıntıya girilmeyecektir. İki büyüklük birbirinden bağımsız olarak düşünülecektir.

Yukarıdaki denklemler aşağıdaki işlem sırasına tabi tutularak kompleks dielektrik sabiti elde edilir.

$$\vec{D}(t) = \epsilon(\omega) \epsilon_0 \vec{E}(t) \quad (3.5)$$

$$\vec{D}_0 \cos(\delta(\omega)) = \epsilon'(\omega) \epsilon_0 \vec{E}_0 \quad (3.6)$$

Burada $\epsilon'(\omega)$ frekansa bağlı dielektrik sabitinin reel kısmıdır.

$$\vec{D}_0 \sin(\delta(\omega)) = \epsilon''(\omega) \epsilon_0 \vec{E}_0 \quad (3.7)$$

Burada $\epsilon''(\omega)$ frekansa bağlı dielektrik sabitinin imajiner kısmıdır. Ve buradan kompleks dielektrik sabiti $\epsilon^*(\omega)$ aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3.8)$$

Buradan dielektrik sabitinin reel kısmı (3.9) denklemi ile ve imajiner kısmı (3.10) denklemi ile yer değiştirme vektörüne bağlı olarak ifade edilir.

$$\varepsilon'(w) = \frac{\overline{D}_0 \cos(\delta(w))}{\varepsilon_0 \overline{E}_0} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon''(w) = \frac{\overline{D}_0 \sin(\delta(w))}{\varepsilon_0 \overline{E}_0} \quad (3.10)$$

Kompleks dielektrik sabitinin yer değiştirme vektörüne bağlılığı aşağıdaki denklemlerde edilir.

$$\varepsilon^*(w) = \left(\frac{\overline{D}_0 \cos(\delta(w))}{\varepsilon_0 \overline{E}_0} \right) - i \left(\frac{\overline{D}_0 \sin(\delta(w))}{\varepsilon_0 \overline{E}_0} \right) \quad (3.11)$$

Burada görüldüğü gibi elektrik alan sinüsel olduğu gibi kompleks dielektrik sabiti de sinüselidir.

3.2. Dielektrik Ölçüm Sonuçlarının Analizi İçin Teklif Edilen Teorik Yaklaşımlar

Dielektrik kutuplanma ve relaksasyon mekanizmasını özellikle dielektrik alandaki davranışını mikroskobik düzeyde inceleyen bilim dielektrik bilimidir. Konu ile ilgili sistemli çalışmalar 1870' li yıllardan sonra hızlanmıştır. Dielektrik malzemeler ile ilgili teorik çalışmalar ilk olarak Debye tarafından yapılmıştır ve relaksasyon fonksiyonları üssel olarak ifade edilmiştir. Daha sonraki çalışmalar Debye türü olmayan çalışmaların varlığını ortaya koymuştur [16]. Bunun sonucu olarak dielektrik ölçümlerden elde edilen deneysel sonuçlar farklı teorik modeller ile analiz edilmiştir. Uygulanacak olan model deneysel sonuçların sıcaklık, frekans gibi fiziksel parametreler ile nasıl değiştiğine göre belirlenir ve analiz edilir. Bu analizden yine ölçülen malzeme hakkındaki bazı karakteristik özelliklerin tayin edilmesi mümkündür. Bunlardan bazıları relaksasyon zamanı, aktivasyon enerjisi, iletkenlik

mekanizmasıdır. Frekans ile değişen dielektrik sonuçların incelenen aralık için nispeten daha düşük bölgede daha ayrıntılı bir görüntü elde edebilmenin yolu da bu eksene ait olan sonuçların logaritmik olarak ele alınmasıdır. Elde edilen sonuçların incelenmesinde şu ana kadar bilinen birçok sayıda model olmakla birlikte bunlardan en çok kullanılan birkaç teorik fonksiyonu inceleyelim. Bu teorik modeller Debye modeli, Cole-Cole modeli, Cole-Davidson modeli, KWW modeli ve Havriliak-Negami modelidir.

3.1.1. Debye modeli

İlk modellerden biri Debye (1929) modelidir. Debye birbiriyle etkileşmediği varsayılan dipollerden oluşan sistemlerde, dipollerin sürtünmeli bir ortamda difüzyon hareketini göz önüne alarak [8] kompleks dielektrik sabitini aşağıdaki denklem [19] ile ifade etmiştir.

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon'(w) - i\varepsilon''(w) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + iw\tau} \quad (3.12)$$

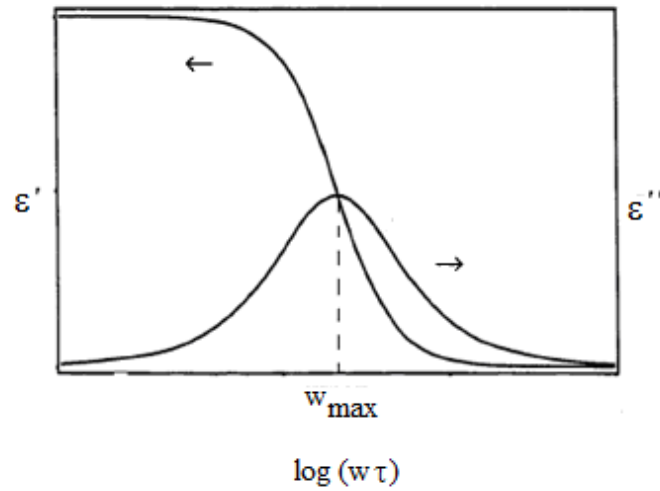
Burada ε_∞ dinamik dielektrik sabiti, ε_0 statik dielektrik sabiti w açısal frekans ve τ relaksasyon zamanıdır.

Bu kompleks denklemden gerekli çözümlere yapıldıktan sonra dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımların ayrı ayrı ifadeleri aşağıda gösterilmiştir.

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + w^2\tau^2} \quad (3.13)$$

$$\varepsilon''(w) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{w\tau}{1 + w^2\tau^2} \quad (3.14)$$

Bu ifadelerin ayrı ayrı frekansla değişimleri incelenecek olursa şekil 3.2' deki grafik gözlenir.



Şekil 3. 2. Dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmının Debye modeline göre frekansla değişimi [20]

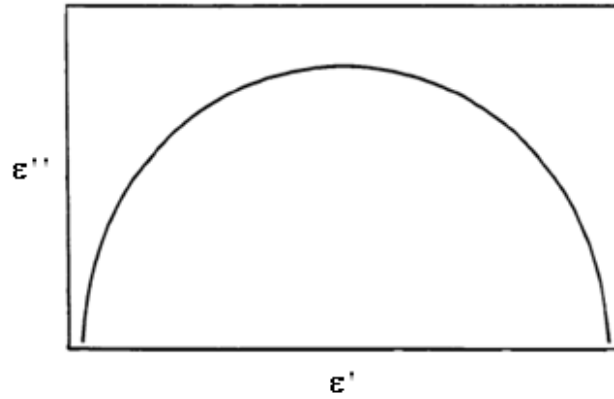
Yukarıdaki şekil dielektrik sabitin reel ve imajiner kısmının artan frekansla değişimini göstermektedir. Artan frekansla dielektrik sabitin reel kısmı azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi değişim hızı artan elektrik alana dipollerin yetişememesi ve dielektrik sabite böylece katkı verememelerinden dolayıdır. Burada artan frekansla kaybın önce arttığı ve bir noktada pik yaptığını ifade etmek doğru olur. Dielektrik kaybın maksimum değeri relaksasyon olayının meydana geldiği frekanstır ve w_{max} olarak ifade edilir [8]. İmajiner kısmın pik noktası için türevi relaksasyon zamanını sayısal olarak verir.

$$\left. \frac{\partial \epsilon''}{\partial w} \right|_{w=w_{max}} = 0 \quad (3.15)$$

$$w_{max} = \frac{1}{\tau} \quad (3.16)$$

Buradaki relaksasyon süresi (τ) elektrik alanın bir periyot içinde değişim yapması sonucu dipolün yönelmesi için geçen süre olarak tanımlanır. Elektrik alanın frekansı küçük olduğunda kutuplanma kolaylıkla oluşur ve kayıplar ihmal edilecek kadar azdır. Frekans artarak relaksasyon bölgesine ulaşınca kutuplanma alana uymakta zorlanır ve kayıplar maksimum olur. Frekans artmaya devam ettikçe kutuplanma oluşmaz ve dielektrik sabiti hızla azalır. Kutuplanma olmadığı anda ise dielektrik kayıpta oluşmayacaktır. $w \gg w_{max}$ olduğunda dipoller elektrik alandan etkilenmez

ve elektrik alan içinde serbest yük gibi davranarak iletkenliğe katkıda bulunurlar [8]. Reel ve imajiner kısmın frekansa bağlılığını ifade ettikten sonra imajiner ve reel kısmın aynı frekanslarda karşılaştırılması uygun olacaktır. Aşağıdaki şekilde reel ve imajiner dielektrik sabitinin karşılaştırılması gözlenmiştir.



Şekil 3.3. Debye Modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının reel kısma bağlılığı [20]

Şekilde bir yarım daire görülmektedir. Dairenin merkezi reel eksen üzerindedir. Bu özellik Debye modelinin klasik özelliğidir.

Kayıp faktörü dielektrik sabitinin imajiner kısmının reel kısma oranı olarak ifade edilir. Kayıp faktörü bu oran ilgili kısımların kullanılması ile aşağıdaki denklem ifade edilebilir.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad (3.17)$$

3.1.2. Cole-Cole modeli

Debye modeli bütün dielektrik malzemelerinin davranışını açıklamada yeterli değildir. Bunun sebebinin dipollerin kendi aralarında etkileşiminin ihmal edilmesidir. Debye modelinden sonra yapılan çalışmalar deneysel davranışları karakterize etmek için yeni modelleri beraberinde getirmiştir. Bunlardan biride Cole-Cole (1941) modelidir.

Cole-Cole modeline göre kompleks dielektrik sabiti aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (3.18)$$

Burada β relaksasyon piklerin simetrik genişlemesini temsil eden bir dağılım parametresidir. Debye modeline göre $\beta=1$ alınması şeklinde ifade edilir fakat burada β değeri $0 < \beta \leq 1$ aralığında olmalıdır.

Buradan reel ve imajiner dielektrik sabiti sırasıyla:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{1 + (\omega\tau)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\beta}} \quad (3.19)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{(\omega\tau)^\beta \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\beta}} \quad (3.20)$$

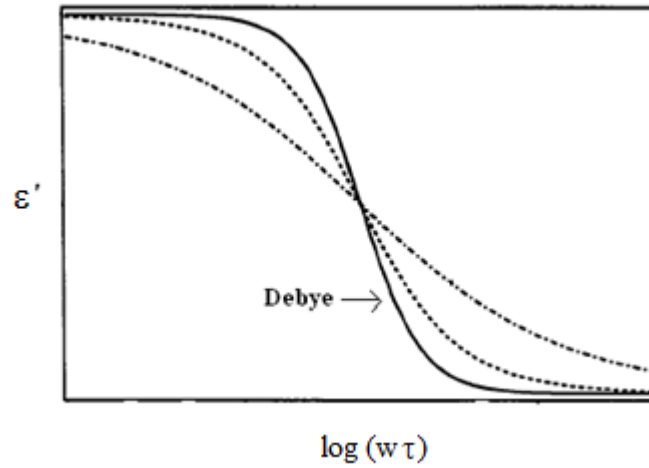
ifade edilir. İmajiner kısmın $\omega = \omega_{\max}$ için türevi bu noktadaki özeliği verir. Yani:

$$\left. \frac{\partial \varepsilon''}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{\max}} = 0 \quad (3.21)$$

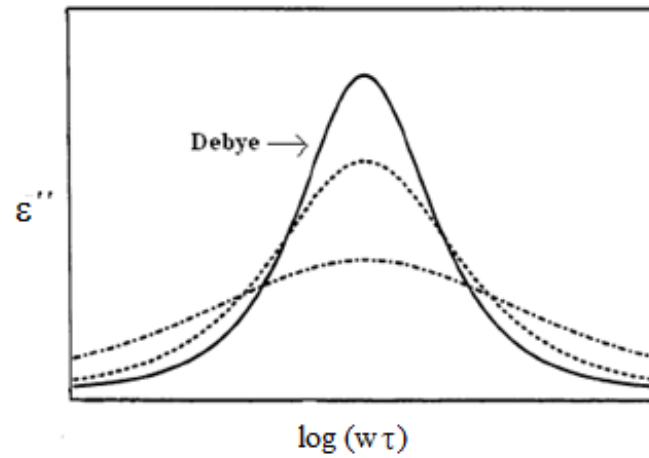
$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau} \quad (3.22)$$

elde edilir.

Cole-Cole modeline göre dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmının frekansla değişimi sırasıyla aşağıdaki şekillerde sırasıyla gösterilmiştir.

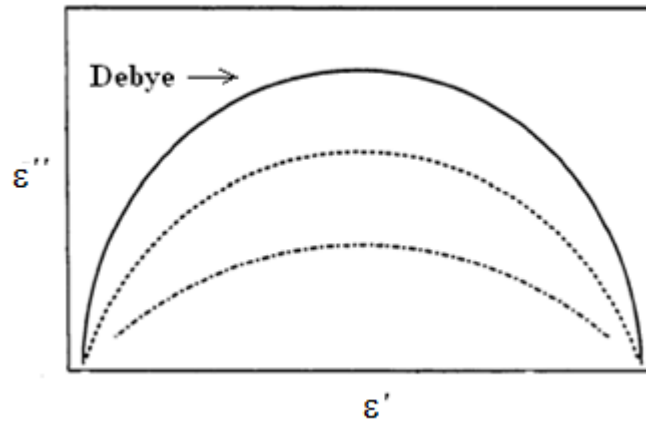


şekil 3.4. Cole-Cole modeline göre dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi [20]



şekil 3.5. Cole-Cole modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının frekansla değişimi [20]

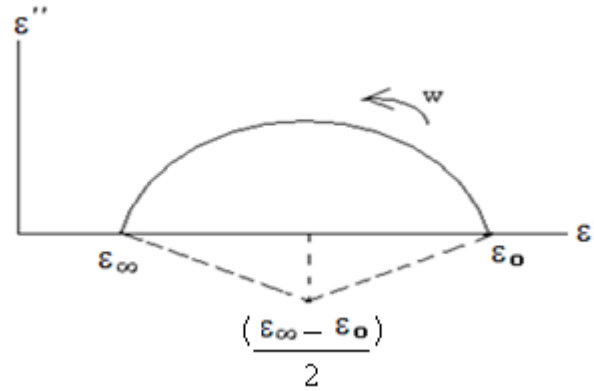
Bunun sonucu olarak çizilen yeni imajiner kısmın reel ile karşılaştırılmasından elde edilen eğri şekil 3.6' da gösterildiği gibidir. Burada eğrinin merkezinin reel eksenin altında olduğu görülmektedir.



Şekil 3.6. Cole-Cole modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının reel kısma bağlılığı [20]

Burada kesik çizgi ile gösterilen eğriler Cole-Cole modeline göre β' 'nin farklı değerler aldığıında çizilen eğrileridir.

Cole-Cole eğrisini geometrik olarak aşağıdaki gibi incelenebilir.



Şekil 3.7. Cole-Cole modeline göre kayıp faktörünün dielektrik sabitinin reel kısma bağlılığı [20]

Dielektrik kayıp faktörü dielektrik sabitinin reel kısma oranı şeklinde aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir.

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(w)}{\varepsilon'(w)} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(w\tau)^\beta \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{\varepsilon_\infty \left(2(w\tau)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (w\tau)^{2\beta}\right) + \varepsilon_0 \left(1 + (w\tau)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)\right)} \quad (3.23)$$

3.1.3. Cole-Davidson modeli

Yapılan deneysel çalışmalar farklı modellerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bunlardan biride Cole-Cole modelinden sonra bu modele alternatif olan Cole-Davidson (1950) [15] modelidir.

Bir önceki bölümde gördüğümüz $\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2}$ noktasından geçen eksene göre simetrik olan Cole-Cole eğrileri, bütün dielektrikler için geçerli değildir. Bazı malzemelerin imajiner dielektrik sabitinin reele göre çizimi incelendiği zaman bu grafiğin merkezden geçen eksene asimetric olduğu göze çarpmaktadır. Bu durumu temsilen Cole ve Davidson tarafından aşağıdaki denklemler önerilmiştir [8,19].

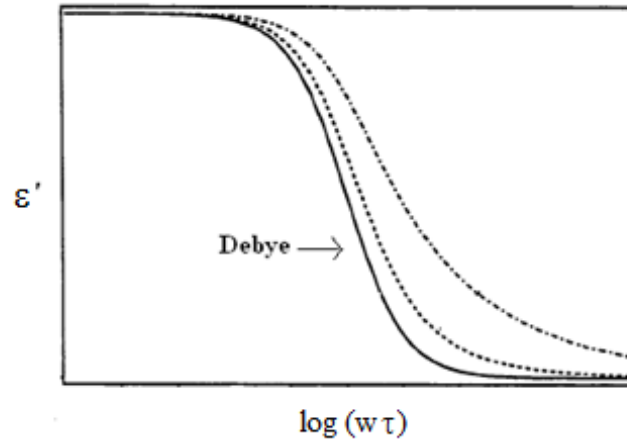
$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1 + i\omega\tau^\beta)^\alpha} \quad (3.24)$$

Cole-Davidson modeline göre $\beta=1$ dir; fakat α 1'den farklı olup 0 ile 1 arasında bir değer alır. Buradan modele göre dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımları sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

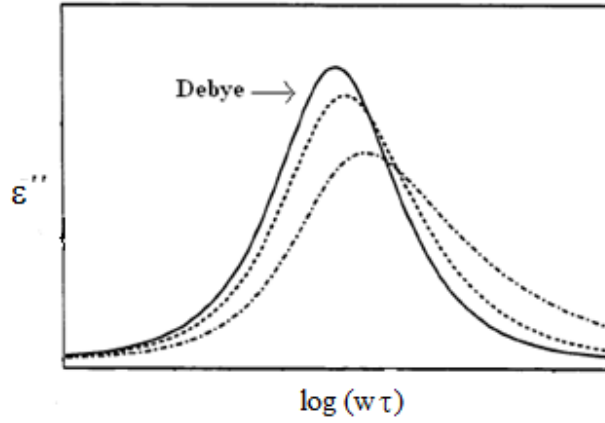
$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(\cos\Phi)^\alpha \cos\alpha\Phi \quad (3.25)$$

$$\varepsilon''(w) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(\cos\Phi)^\alpha \sin\alpha\Phi \quad (3.26)$$

Cole-Davidson modeline göre dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmının frekansla değişimi sırasıyla şekil 3.8 ve 3.9' da gösterilmiştir.

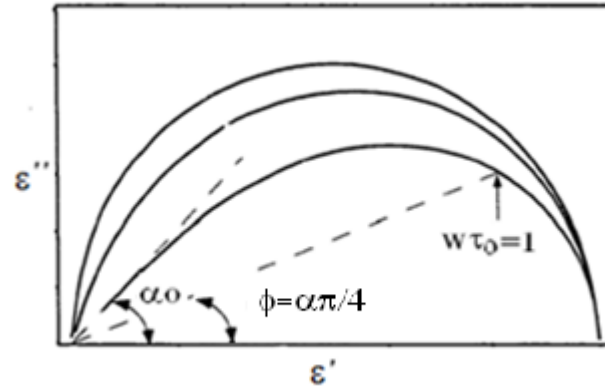


Şekil 3.8. Cole-Davidson modeline göre dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi [20]



Şekil 3.9. Cole-Davidson modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının frekansla değişimi [20]

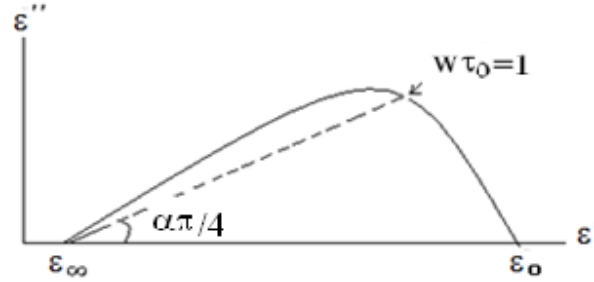
Bunun sonucu olarak çizilen yeni kayıp faktörünün reel ile karşılaştırılmasından elde edilen eğri şekil 3.10' da gösterildiği gibidir.



Şekil 3.10. Cole-Davidson modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının reel kısma bağlılığı [20]

Burada en üstteki eğri Debye modelini göstermektedir. Diğer eğriler α 'nın iki farklı değeri için çizilen eğrilerdir. Burada τ_0 relaksasyon süresi olup w maksimum frekanstır.

Cole-Davidson eğrisi geometrik olarak aşağıdaki gibi incelenebilir:



Şekil 3.11. Cole-Davidson modeline göre kayıp faktörünün dielektrik sabitinin reel kısmına bağlılığı [20]

Buradan kayıp faktörünün dielektrik sabitinin reel kısma bağlılığı aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(w)}{\varepsilon'(w)} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(\cos\Phi)^\alpha \sin\alpha\Phi}{\varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(\cos\Phi)^\alpha \cos\alpha\Phi} \quad (3.27)$$

3.1.4. Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) modeli

Bundan önce söylediğimiz modeller dielektrik sabitinin frekansla değişimini gösteriyordu. Bu modelde ise dielektrik sabitinin zamanla değişimi ifade edilmiştir. Kohlrausch (1854), Williams ve Watt (1970) tarafından ortaya konulan fonksiyon ise aşağıdaki gibidir:

$$\Phi(t) = \left(-e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha} \right) \quad (3.28)$$

Bu formül alfa relaksasyon zamanına göre dielektrik sabitin üssel olarak ifade edilmesi [15] esasına dayanır. KWW modeline göre dielektrik sabiti ise aşağıdaki formül ile ifade edilir:

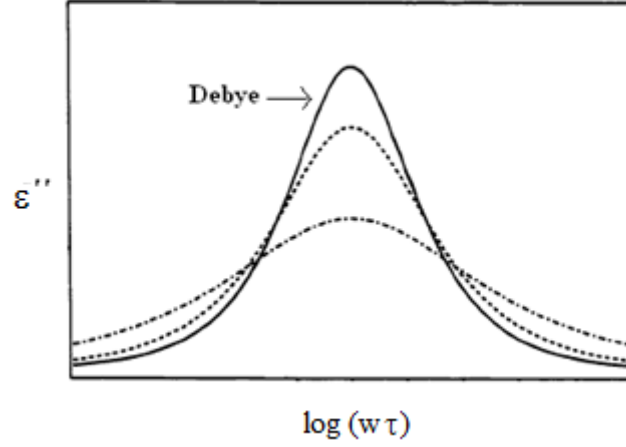
$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha} \right) \quad (3.29)$$

Burada $0 < \alpha \leq 1$ arasında olup τ , T_g sıcaklığındaki relaksasyon zamanının ölçülen değeridir. Debye modeli için α değeri 1' e eşittir; fakat relaksasyon zamanının artmasıyla α değeri azalır.

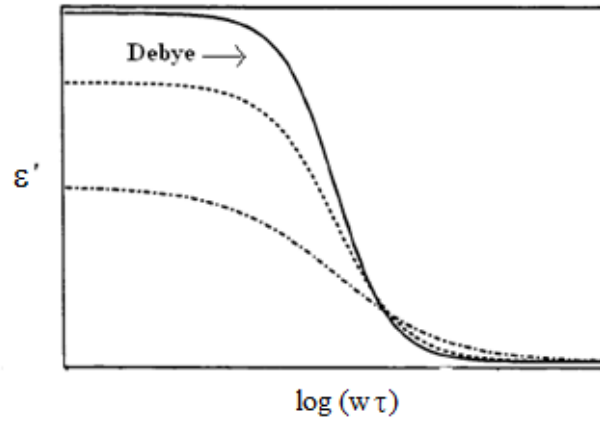
Relaksasyonda zaman bağımlılığından frekans bağımlılığına geçiş aşağıdaki denklemlerle [22] elde edilir.

$$\frac{\varepsilon'(w) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - iw \int_0^\infty \Phi(t) e^{iwt} dt \quad (3.30)$$

KWW modelinde dielektrik sabitin reel ve imajiner kısmının zamanla değişimi sırasıyla aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



şekil 3.12. KWW modeline göre dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi [20]



şekil 3.13. KWW modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının frekansla değişimi [20]

3.1.5. Havriliak-Negami modeli

Deneysel sistemlerde frekansa bağlı harmonik davranışlar incelenir ve böylece frekansa (ω)' ya bağlı bir kompleks bileşik elde edilir. Daha önce dielektrik verilerin birkaç ampirik fonksiyonlarla karakterize edildiği ifade edildi.

Bunlardan en popüler Havriliak-Negami fonksiyonu bize aşağıdaki denklemi [21] verir:

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1 + iw\tau^\beta)^\alpha} \quad (3.31)$$

Cole-Cole modelinde $\alpha=1$ ve β değeri $0 < \beta \leq 1$ aralığında, Cole-Davidson modelinde $\beta=1$ ve α değeri de $0 < \alpha \leq 1$ aralığında, Debye fonksiyonunda ise $\alpha=1, \beta=1$ yani her ikisi de 1'e eşit alınmışken burada β değeri $0 < \beta \leq 1$ ve α değeri de $0 < \alpha \leq 1$ aralığındadır.

Aşağıdaki denklemler [23] Havriliak-Negami tarafından ileri sürülmüştür.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) r^{-\frac{\beta}{2}} \cos\beta\theta \quad (3.32)$$

$$r = \left[1 + (w\tau_0)^{1-\alpha} \sin\alpha\left(\frac{\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(w\tau_0)^{1-\alpha} \cos\alpha\left(\frac{\pi}{2}\right) \right]^2 \quad (3.33)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{1 + (w\tau_0)^{1-\alpha} \cos\alpha\left(\frac{\pi}{2}\right)}{(w\tau_0)^{1-\alpha} \sin\alpha\left(\frac{\pi}{2}\right)} \right] \quad (3.34)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) r^{-\frac{\beta}{2}} \sin\beta\theta \quad (3.35)$$

Buradan kompleks dielektrik sabiti aşağıdaki denklemle ifade edilir.

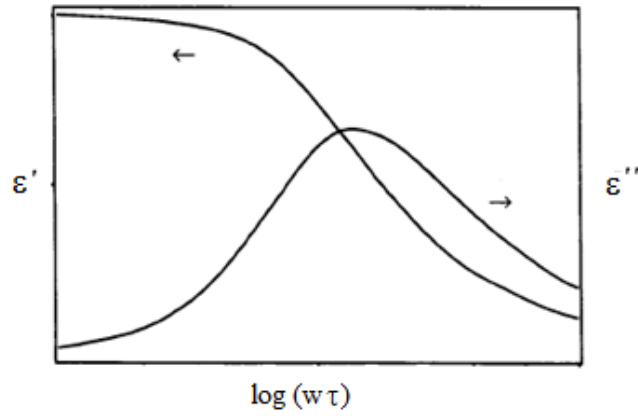
$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon'(w) - i\varepsilon''(w) = \sum_k \frac{\Delta\varepsilon_k}{[1 + (iw\tau_{\alpha k})^\beta]^\alpha} + \varepsilon_\infty - i \frac{\sigma_{dc}}{w\varepsilon_0} \quad (3.36)$$

Burada $\Delta\varepsilon$ dielektrik şiddet, σ ise iletkenliktir.

İmajiner kısmın reel kısma bağıllığı ise aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$\tan\Phi = \frac{\epsilon''}{\epsilon' - \epsilon_\infty} = \tan\beta\theta \quad (3.37)$$

Dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmının frekansla değişimi aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Havriliak-Negami modeline göre dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmının frekansla değişimi [20]

Debye modelinde ifade edildiği gibi kayıp faktörünün pik yaptığı frekans relaksasyon olayının gerçekleştiği frekanstır, w_{\max} ile ifade edilir. Bu frekans değeri:

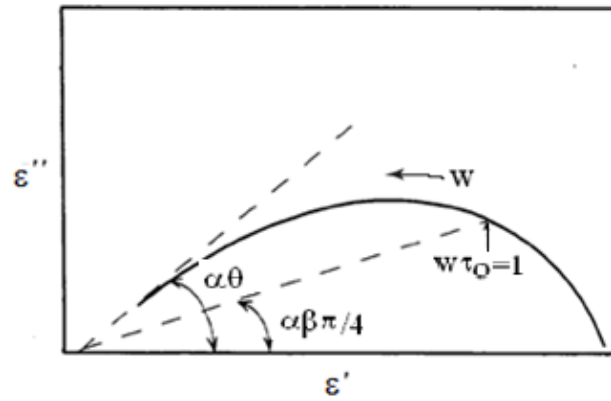
$$\left. \frac{\partial \epsilon''}{\partial w} \right|_{w=w_{\max}} = 0 \quad (3.38)$$

$$w_{\max} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\sin \left[\frac{\pi\alpha}{2} \right]}{\tan \left[\frac{\pi\alpha}{2} (\beta + 1) \right]} - \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} \right] \right)^{-1/\alpha} \quad (3.39)$$

$$W_{\max} = W_0 \left[\frac{\sin \frac{\pi(1-\alpha)}{2(1+\beta)}}{\sin \frac{\pi(1-\alpha)\beta}{2(1+\beta)}} \right]^\alpha \quad (3.40)$$

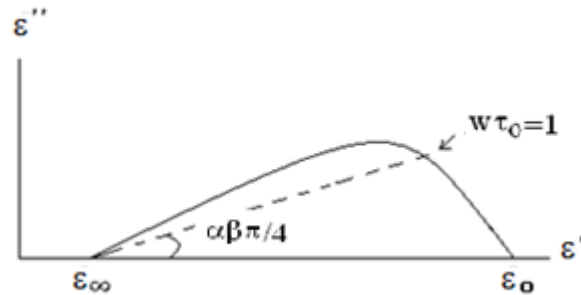
elde edilir.

Sonuç olarak çizilen yeni kayıp faktörünün reel ile karşılaştırılmasından elde edilen eğri aşağıdaki şekilde gösterildiği gibidir.



Şekil 3.15 Havriliak-Negami modeline göre dielektrik sabitinin imajiner kısmının reel kısma bağlılığı [20]

Havriliak-Negami eğrisi geometrik olarak aşağıdaki gibi incelenebilir.

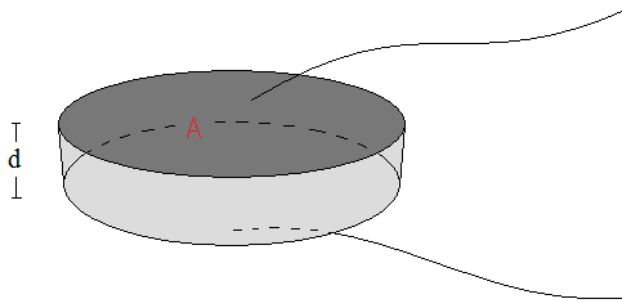


Şekil 3.16. Havriliak-Negami modeline göre kayıp faktörünün reel kısma bağlılığı [20]

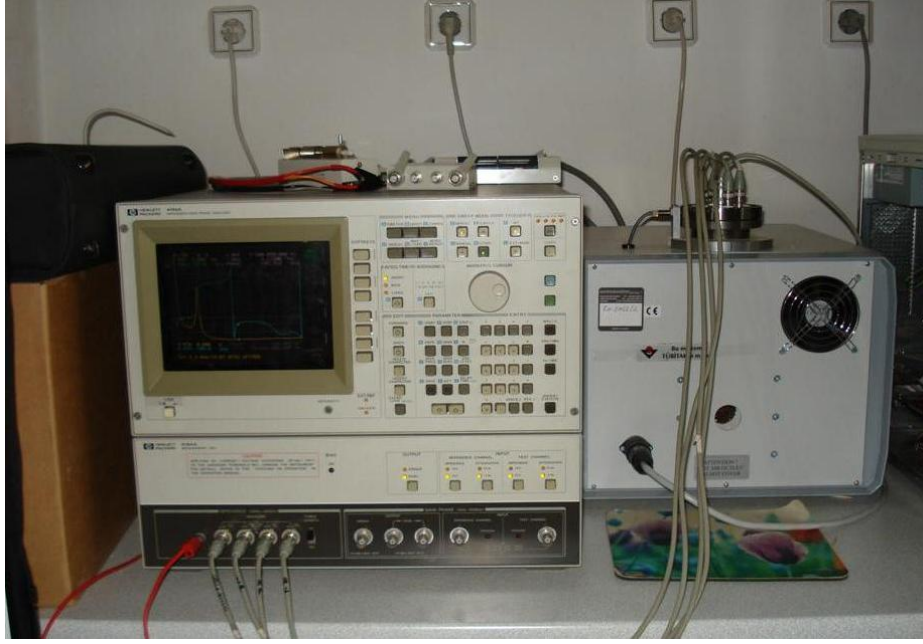
BÖLÜM 4. DENEYSEL SİSTEM VE ÖLÇME TEKNİĞİ

4.1. Deneyin Uygulanması

Kullanılan malzemelerin üretimi hakkında detaylı bilgi [7] de verilmiştir. Burada özellikle malzemenin ölçüm esnasında konulacağı haznenin geometrisi dikkat edilmelidir. Bunun için temin edilen malzemeler öncelikle laboratuarda kesim makinesinde yarıçapları ~20 mm ve kalınlıkları ~5 mm olacak şekilde uygun ebatlarda kesildi. Daha sonra malzemenin deney için hazırlanması safhasına geçildi. Bunun için malzemenin her iki yüzeyi özenle zımparalandı ve mümkün olduğunca yüzey pürüzleri giderildi. Daha sonra dielektrik sabitin reel kısmı, imajiner kısmı ve iletkenliğin hesabında kullanılmak üzere malzemenin kalınlığı ve çapı dijital bir kumpas yardımı ile ölçüldü ve yüzey alanı hesaplandı. Ölçümden önceki son aşamada ise elektrot vazifesi görmek üzere elde edilen malzemelerin her iki yüzeyi gümüş pasta sürülmek suretiyle kaplandı ve sonrasında bir süre kurumaya bırakıldı.



Şekil 4.1. Ölçümü yapılacak malzemelerin geometrisi ve bağlantı şekli



Şekil 4.2. HP 4194 A Impedance-Gain/Phase analizörü

Ölçüm işlemine başlamadan önce resimde görülen HP 4194 A Impedance-Gain/Phase analizörünün kalibrasyonu kendi özelliği kullanılarak manuel olarak yapılmıştır. Bu işlemin devamında da malzeme fırın içerisindeki hazneye yerleştirilmiştir ve HP 4194 A Impedance-Gain/Phase analizörünün kendi özel aparatları kullanılarak malzemelerin elektriksel kapasitansları ve iletkenlikleri ölçülmüştür. Ölçümler 100 Hz ve 10 MHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Her bir ölçüm, incelenen frekans aralığı logaritmik olarak 26 ayrı uygun frekans noktalarında yapılmıştır. Ayrıca ölçümler yapılırken dipol yönelmelerini sağlayacak kadar 1 V' tan daha küçük bir miktarda DC alan uygulanmıştır.

Elektriksel kapasitans ve iletkenlik ölçümleri eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında yukarıda bahsedilenden hariç herhangi bir dış bias elektrik alanı uygulanmamıştır. Ölçümlerin alınması herhangi bir sabit sıcaklık için bir-iki saniye gibi kısa bir sürede gerçekleştirilmiştir. HP 4194 A Impedance-Gain/Phase analizörü ve sıcaklık kontrol ünitesi ile fırın Novocontrol firmasının bir bilgisayar yazılımı ile kontrol edilmiştir. Yapılan ölçümler yine yazılmış bu program ile bir bilgisayara kayıt edilmiştir. Ölçüm sonuçları, gerek HP 4194 A Impedance-Gain/Phase

analizörünün kendi ekranında, gerekse bilgisayar ekranında anlık ve eş zamanlı olarak izlenmiştir.

Dielektrik sabitin reel kısmı ϵ' , örneklerin ölçülen elektriksel yük kapasitansı ile ilgili:

$$\epsilon' = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (4.1)$$

ϵ'' ise iletkenliğe bağlı:

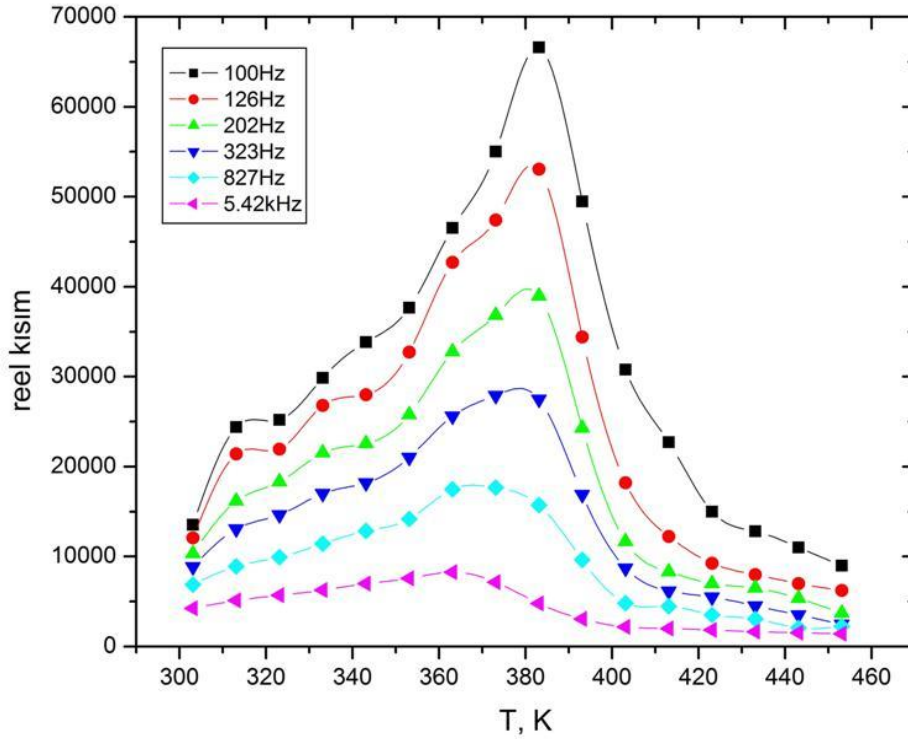
$$\epsilon'' = \frac{A\sigma}{2\pi d\omega\epsilon_0} \quad (4.2)$$

denklemi kullanılarak türetilir. Burada A yüzey alanı, d ise kalınlıktır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Seçilen Bazı Özel Frekanslarda Sıcaklık-Dielektrik Sabitinin Analizi

5.1.1. Dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklıkla değişimi



Şekil 5. 1 Seçilen bazı özel frekanslarda dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklıkla değişimi

Yukarıdaki şekil incelenen malzemenin bazı sabit frekanslarda dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağımlılığını gösterir. Şekilden görüldüğü gibi örneğin dielektrik sabitinin reel kısmı aşırı derecede sıcaklık ve frekansa bağlıdır. Sıcaklık artarken örneğin dielektrik sabiti de artarak ~385 K civarında bir pik yapmaktadır. Bu pik muhtemel bir faz geçişini işaret eder. Dielektrik sabitin tersinin sıcaklıkla

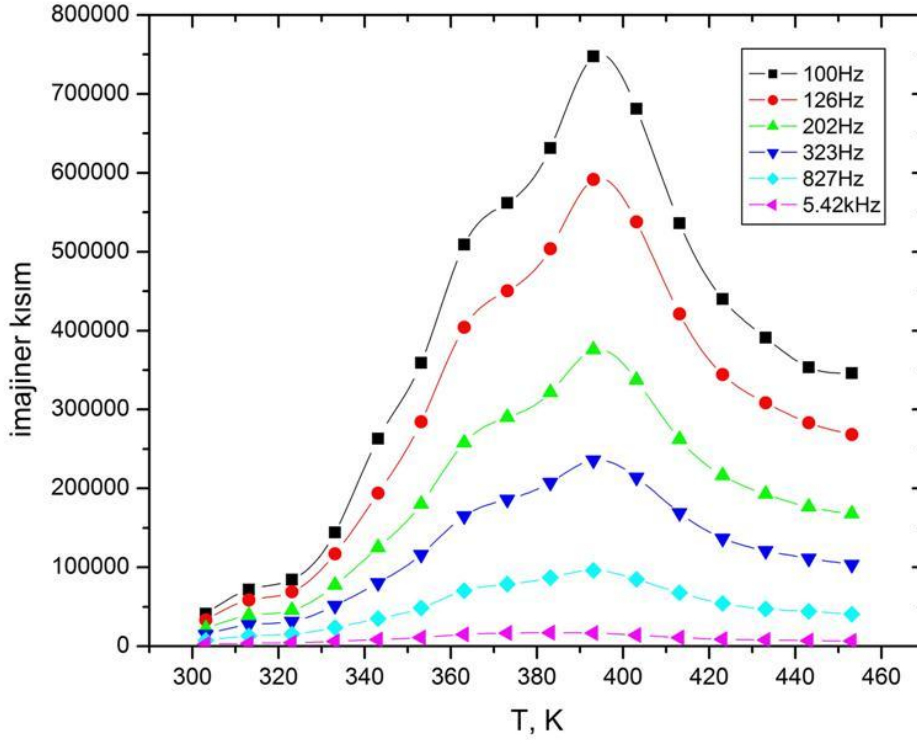
değişiminden hareketle bu faz geçişinin iyi bilinen Curie-Weiss kanununa uyduğu ve kanunun temsilindeki T_0 ve C sabitlerinin de sırası ile 383 K ve 6.7×10^5 olduğu anlaşılmaktadır.

Ayrıca şekilden frekans arttıkça pik şiddetinde azalma görülmektedir. Bu davranış açık olarak, artan elektrik alan değişim hızına yetişemeyen elektriksel dipollerin yavaş kalması ve böylece polarizasyonun uygulanan dış elektrik alana cevap verememesi ile açıklanır. Özellikle 5.42 kHz frekansı ve daha büyük frekanslardaki dielektrik sabitin çok fazla miktarda değişmediği hatta çok yüksek frekanslarda neredeyse sıcaklıktan artık bağımsız olduğu söylenebilir. Ancak buradaki ilginç davranış alandaki az miktardaki azalma ile dielektrik sabitin pik şiddetinin ciddi derecede azalmış olmasıdır. Bu davranış muhtemelen büyük kütleli ve uzun zincirlerden oluşan moleküler yapının artan elektrik alana karşılık verememesi şeklinde düşünülebilir. Zira frekansın yavaş yavaş azalışı olsaydı pik şiddetinin de benzer şekilde azalmasını beklemek doğru olurdu.

Ayrıca frekansla yüksek sıcaklıkta bu azalışın düşük sıcaklıktaki azalışa göre daha yavaş olması göze çarpmaktadır. Bu önemli bir sonuçtur. Bu sonuç muhtemel faz geçişi ile ortaya çıkan farklı iki yapının bir sonucu olmakta birlikte aslında bu sıcaklıklarda açık olarak ortaya çıkan bir dielektrik relaksasyonun hızlı ve yavaş şekilde aktif rol oynamasının bir neticesidir. Bu davranış daha ileride biraz daha detaylı olarak ele alınacaktır.

Bir diğer önemli sonuçta artan frekanslarda faz geçiş sıcaklığının herhangi bir şekilde yer değiştirmemesi yani daha yüksek sıcaklıklara kayma göstermemesidir. Bu sonuç açık olarak üstte bahsedilen dielektrik relaksasyon olayının klasik Debye modelinden uzak olduğu fikrini verir [24].

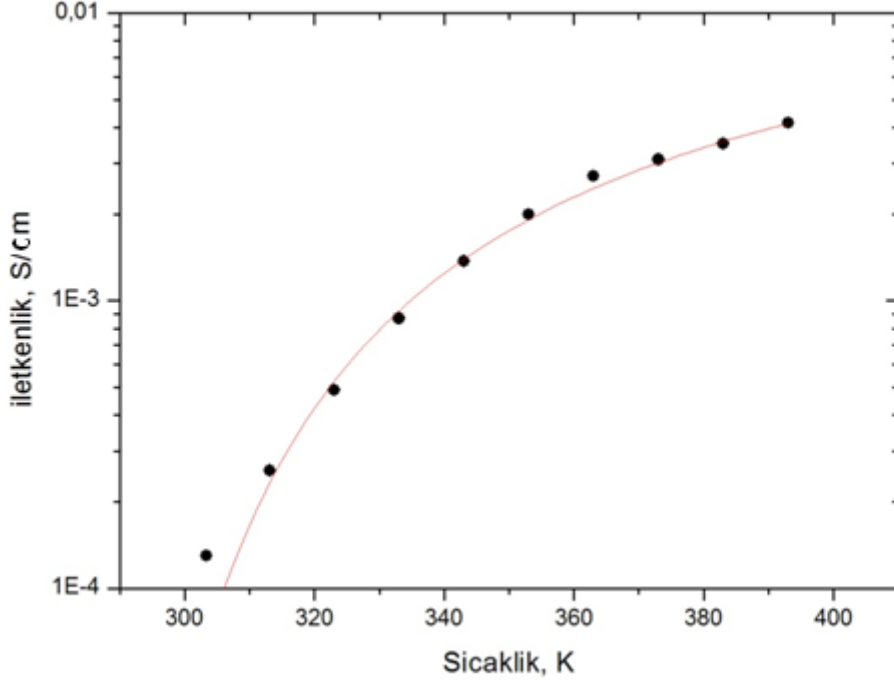
5.1.2. Dielektrik sabitinin imajiner kısmının sıcaklıkla değişimi



Şekil 5. 2. Seçilen bazı özel frekanslarda dielektrik sabitinin imajiner kısmının sıcaklıkla değişimi

Yukarıdaki şekilde reel kısmın değişiminde olduğu gibi imajiner kısımda da sıcaklık ve frekansa aşırı derecede bağlılık görülmektedir. İmajiner kısım bilindiği gibi dışarıdan uygulanan elektromagnetik dalganın enerjisinin malzeme içerisindeki çeşitli sebeplerle kaybının bir ölçüsü olarak ortaya çıkar. Şekilden dielektrik sabitin imajiner kısmın çok büyük olduğu ve artan frekanslarla çok hızlı bir şekilde azaldığı görülür. Bu davranışın polimerlerde görülen iyonik iletkenliğin bir neticesi olduğu düşünülebilir. Çünkü uygulanan frekansın az bir değişimi ile aynı reel kısımda olduğu gibi imajiner kısımda da çok hızlıca azalma olduğu görülmektedir. Bununla birlikte reel kısmın kritik bir sıcaklıkta ortaya koyduğu piki yine imajiner kısım içinde aynı sıcaklık civarında görmek mümkündür. Nispeten düşük sıcaklıklarda kaybın artan frekansla yavaş azalışı yüksek sıcaklıklarda ise daha hızlı bir şekilde karşımıza çıkmaktadır. Bunun sebebinin bu sıcaklıkta meydana gelen olası faz geçişi ile ortaya çıkan yapının olduğu düşünülmektedir.

5.2. İletkenliğin Sıcaklık Analizi



Şekil 5. 3. DC iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

Şekilde AC iletkenlik ölçümünün düşük frekanslardaki düz kısımlarından faydalanılarak malzemenin DC iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi bulunmuştur. Burada nokta ile gösterilen değerler deneysel verilerdir. Çizgi ile belirtilen eğri ise teoriğin deneysel verilere fit edilmesiyle elde edilen eğridir. İletkenliğin sıcaklığa aşırı derecede bağlılığı burada da görülmektedir. Grafikten sıcaklığın artması ile iletkenliğin de arttığı açıkça görülmektedir. Çok klasik bir tabirle yük taşıyıcılarının sıcaklık arttıkça sayısı da artar. Böylece sıcaklık arttıkça daha çok sayıda taşıyıcı iletkenlikte rol oynar. Sonuç olarak da sıcaklık arttıkça iletkenlikte artar. Sıcaklıkla değişen bu davranış DC iletkenlik için klasik Arrhenius davranışına uymadığı hatta davranış olarak daha bükülmüş bir şekilde sıcaklıkla arttığı açıktır. Bu davranış[25]

$$\sigma = KT^{-0,5} \exp\left[\frac{-B}{(T - T_0)}\right] \quad (5.1)$$

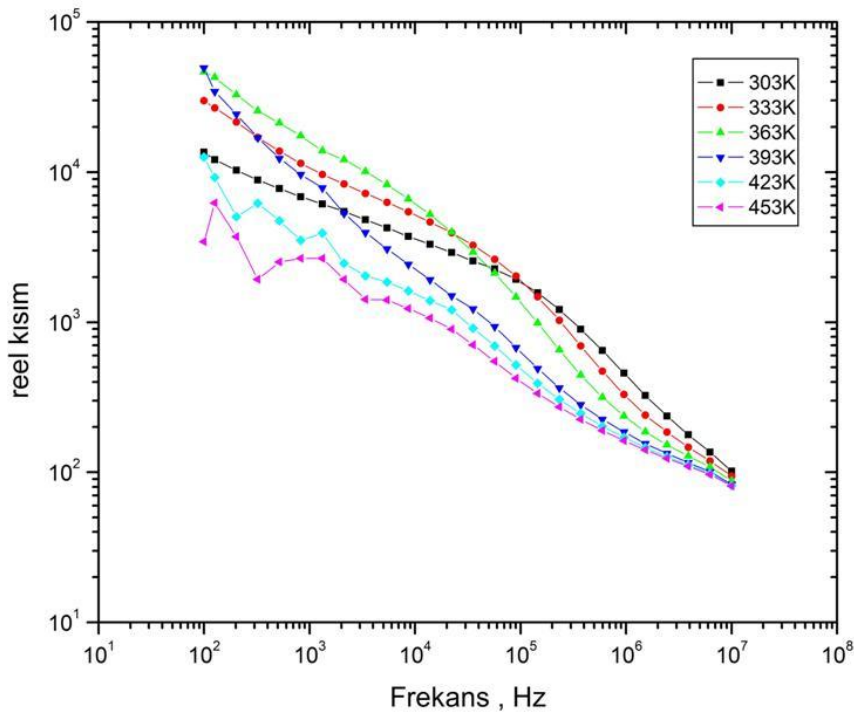
bağıntısı ile temsil edilebilir. Bu bağıntı Vogel-Fulcer-Tamman (VFT) formülü olarak bilinir. Burada B iyonik iletkenlik için psödoaktivasyon enerjisi ve K yük taşıyıcıları ile ilgili olan bir pre-exponsiyel faktör ve T_0 yarı-denge cam geçiş sıcaklığı olarak bilinir ve cam geçiş sıcaklığından 30-50 C arasında daha düşük olduğu bilinir [25]. Ayrıca bu sıcaklık serbest hacmin kaybolduğu sıcaklıktır [26]. Bu parametrelerin sırası ile 0.00098 S/m, 194 K ve 267 K olarak alınması durumunda deneysel sonucun bu teorik üstel ifade ile iyi uyum sağladığı belirlenmiştir.

Deneysel davranışın ortaya koymuş olduğu hafif bükülmüş davranış iyonik iletkenlik sergileyen polimerlerde görülen bir davranış şeklidir [27]. Malzemenin artan sıcaklık ile artan bu iletkenlik davranışı serbest hacim modeli ile açıklanır. Sıcaklık artarken ısınan polimerin genişlemenin bir sonucu olarak serbest hacim meydana gelir. Böylece bu serbest hacim ısıtma işlemi boyunca devamlı surette artar. İncelenen polimer malzemesinin ortaya koyduğu bu davranışta polimer zincirlerinin arasında meydana gelen bu serbest hacim göz önüne alınmak suretiyle açıklanır. Böylece sonuç olarak sıcaklık artarken iletkenliğe katkı vermesi muhtemel iyonlar olsun polimer segmentleri olsun veya çözülmüş moleküller olsun bu serbest hacim içerisinde hareket ederek iletkenliği artırır [28].

İyonik iletkenlik farklı sıcaklıklardaki frekansa bağımlı iletkenlik sonuçlarının iletkenlikten bağımsız olan düşük frekans bölgesindeki değişimden bulundu. İyonik yük taşıyıcılarının düşük hareketliliğinden dolayı genellikle oda sıcaklığında polimerlerin iyonik iletkenliği 10^{-4} S/cm den daha düşüktür. Hareketliliğin bu derece düşük olması malzemeyi teknolojik uygulamalardan uzak kılar [29].

5.3. Seçilen Bazı Özel Sıcaklıklarda Frekans-Dielektrik Sabiti Analizi

5.3.1. Seçilen bazı özel sıcaklıklarda dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi



Şekil 5. 4. Seçilen bazı sıcaklıklarda dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi

Yukarıdaki şekil bazı sıcaklıklarda dielektrik sabitin reel kısmının artan frekansla değişimini göstermektedir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi gerek sıcaklık gerekse frekansa dielektrik sabitin reel kısmı aşırı derecede bağlıdır ve artan frekanslarla dielektrik sabit azalır. Bu davranış artan frekans ile dielektrik sabite katkı veren polarizasyon mekanizmalarının devre dışı kalması ile açıklanır. Başka bir ifadeyle artan frekansla artık elektriksel dipoller elektrik alanın dönüş hızına yetişemediklerinden dolayı alan ile birlikte dönme gerçekleştiremezler. Bunun sonucu olarak da hareketsiz kalırlar. Uygulanan alana karşı verilen dönmenin bir cevabı olarak tanımlanabilen dielektrik sabitin reel kısmı böylece artan frekanslardaki alan ile azalır.

Dielektrik sabitin burada 100 Hz değerine karşılık gelen düşük frekanslardaki değeri $\lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon'(\omega)$ için ϵ_0 ile gösterilmek suretiyle buna statik dielektrik sabit denir.

Benzer şekilde burada 10^6 Hz değerine karşılık gelen yüksek frekans dielektrik sabiti olarak bilinen ve $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon'(\omega)$ için ϵ_∞ ile gösterilen değerine ise dinamik dielektrik sabiti denir. Bu iki değer arasındaki fark olan $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ dielektrik şiddet adı verilir. Grafikten görüldüğü gibi çok net bir şekilde statik dielektrik sabit, sıcaklıkla muhtemel faz geçiş sıcaklığına kadar artmakta ve daha sonra ise azalmaktadır. Dinamik dielektrik sabit ise hemen hemen 100 değerinde sabit kalmaktadır. Bunun sonucu olarak sıcaklık arttıkça yine açık bir şekilde dielektrik şiddetin arttığı ve sonrasında ise azaldığı söylenebilir. Polimer malzemeler için elektriksel polarizasyon polimer zincirlerinin oryantasyonu ile açıklanabilir. Bu sebeple düşük ve yüksek frekans limitindeki:

$$\frac{\Delta\epsilon(2\Delta\epsilon + 3\epsilon_\infty)}{(\Delta\epsilon + \epsilon_\infty)(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi g N \mu^2}{\epsilon_0 9kT} \quad (5.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada N elektrik dipollerin konsantrasyonu, μ polimer zincir segmentinin dipol momentini ve g ise bir korelasyon faktörü olup genelde değeri 1 dir [30].

Bunun yanında dielektrik sabitin reel kısmı frekans indüklemeli bir relaksasyon olayını da ortaya koyar. Şekilden yine açık olarak 10^5 Hz frekansında böyle bir relaksasyon görülmektedir. Bu relaksasyonun polimer malzemelerde uzun zincirlerin ortaya koyduğu ve meydana geldiği frekans bölgesi itibariyle de dipolar tipteki bir relaksasyon olduğu söylenebilir.

Dielektrik sabitin reel ve imajiner kısımlarının birbirine göre çiziminden elde edilen dairesel eğrilerin merkezlerinin hemen hemen reel eksen üzerine kalması model denklemindeki α ve β sabitlerinin 1 alınmasını gerektirir. Bu sonuçlar zaten reel-imajiner grafiğinden açıkça görülmektedir. Böylece bu yaklaşım, mevcut modeli daha basit bir hal olan Debye modeline kaydırır. Bu sebeple dielektrik davranışın frekansla değişiminin modellenmesi Debye modeline ile temsil edilecektir. Bilindiği gibi Debye modeli reel ve imajiner kısımlar ait çizilen eğrilerin merkezinin yatay eksen üzerinde kabul eder. Bu modele göre dielektrik sabite katkı veren dipoller birbiri ile etkileşim içerisinde olmayan dipollerdir. Zaten yukarıda bahsedilen α ve β

sabitlerinin 1 alınması da bu manaya gelir. Bu durumda dielektrik sabitin frekansla değişimi:

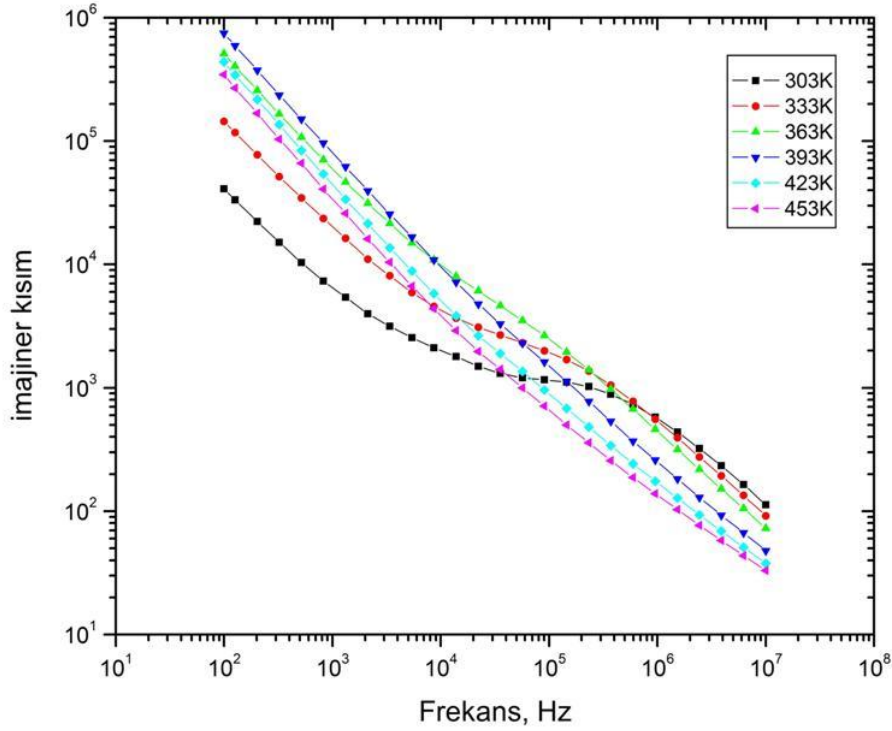
$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + w^2 \tau^2} \quad (5.3)$$

gibi olur. Ancak davranışı bu şekilde tam olarak temsil edemeyiz. Zira klasik Debye modelinden özellikle düşük frekanslarda bir miktar sapma gösterir. Zira davranış şekil 5.4. den de görüldüğü gibi düşük frekanslardan itibaren frekans arttıkça azalan bir davranış görülmektedir. Bu kısım klasik Debye modelinden farklı bir davranış olarak karşımıza çıkar. Bu frekans bölgesindeki dielektrik davranışın analizi için yine bu bölgede iletkenliğin etkisi düşünülmelidir. Böylece dielektrik sabitin reel kısmının frekans ile değişimi Debye modeline ilaveten bir iletkenlik teriminin katkısı ile temsil edilir [27]. Bu model böylece:

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + w^2 \tau^2} + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} w^{-s} \cos\left(\frac{\pi s}{2}\right) \quad (5.4)$$

şeklinde iki terimin toplamı olarak ifade edilir. Polimer malzemedeki uygulanan sıcaklık ve frekans aralığında ortaya koyduğu relaksasyon dinamiğinin anlaşılması için deneysel davranışın her bir sıcaklık için ayrı ayrı yukarıdaki denkleme fit edilmesi ile elde edilen sonuçlar tablo 5.2. de verilmiştir.

5.3.2. Yüksek sıcaklıklarda dielektrik sabitinin imajiner kısmının frekansla değişimi



Şekil 5. 5. Seçilen bazı sıcaklıklarda dielektrik sabitin imajiner kısmının frekansla değişimini

Yukarıdaki şekilde farklı sıcaklıklarda dielektrik sabitin imajiner kısmının frekansla değişimi görülmektedir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi imajiner kısım artan frekansla azalmaktadır. Dielektrik sabitin reel kısmı için öngörülen iletkenlik katkısının bu grafikte özellikle ne kadar akılcı bir yaklaşım olduğu açıktır. Özellikle düşük frekanslarda düzgün bir şekilde azalışın temsil ettiği iletkenlik davranışı dielektrik kaybın bir ölçüsü olan imajiner pike baskındır. Yüksek frekanslarda 303 K ve 333 K sıcaklıklarında bu durum söylenemez. Ancak diğer sıcaklıklarda tüm frekans eksenini boyunca iletkenlik kaybı pikine baskın görülmektedir.

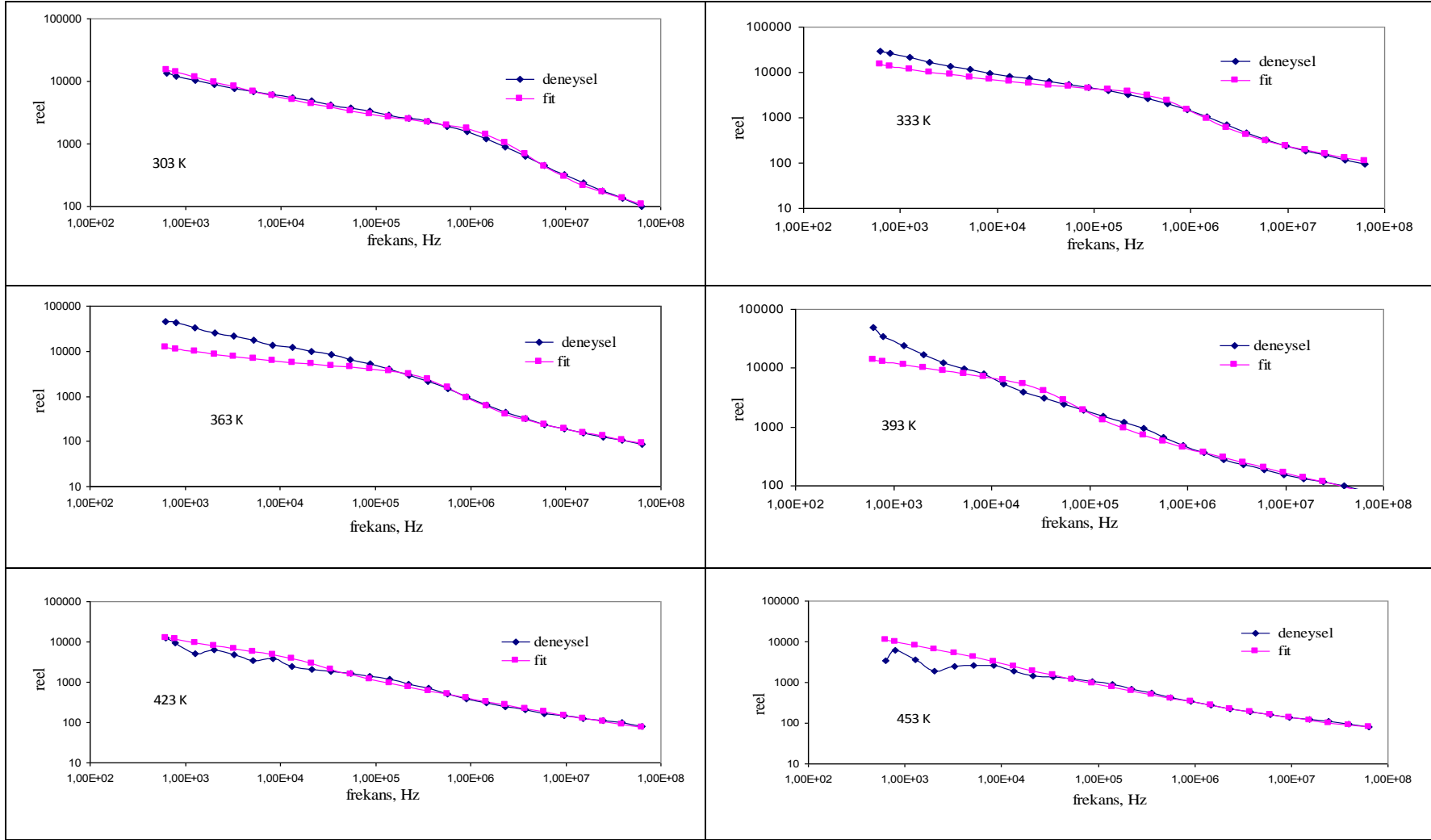
Bilindiği gibi imajiner kısım dielektrik kayıpların bir ölçüsü olup reel kısımda bahsedilen 10^5 Hz civarındaki relaksasyon burada da görülmektedir.

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (5.5)$$

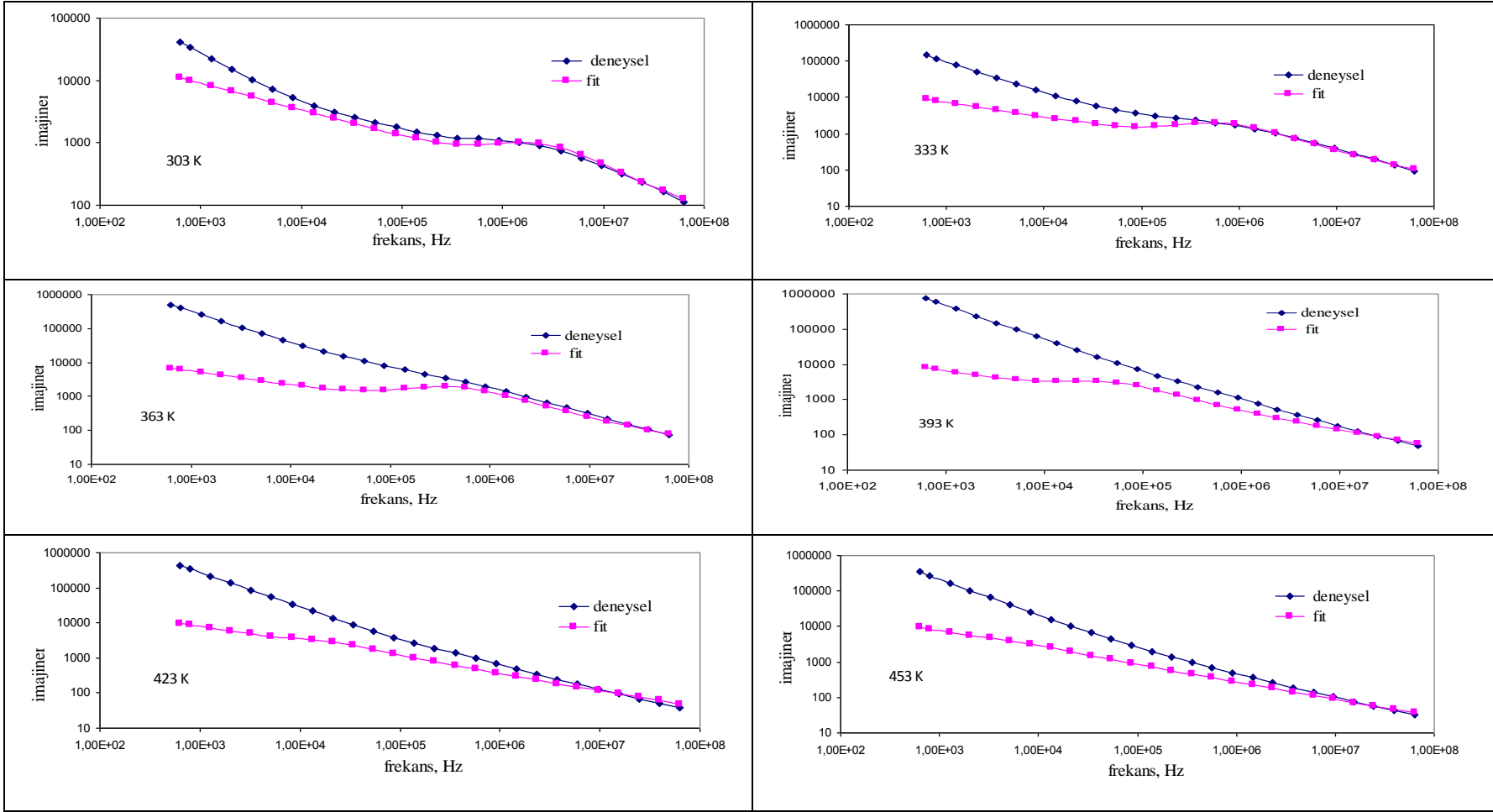
Ancak düşük frekanslardaki düz geliş çok açık bir şekilde bu bölgede iletkenliğin çok aktif olarak rol oynadığının göstergesidir. Böylece dielektrik sabitin imajiner kısmına reel de olduğu gibi iletkenlik terimini ilave etmemiz gerekir. Bu durumda imajiner kısmın frekansla değişimi:

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \omega^{-s} \sin\left(\frac{\pi s}{2}\right) \quad (5.6)$$

gibi olur. Reel ve imajiner kısımların bu denklemlere fit edilmesi ile elde edilen parametrelerin sıcaklıklara göre değişimi şekil 5.6 ve 5.7' de verilmiştir.

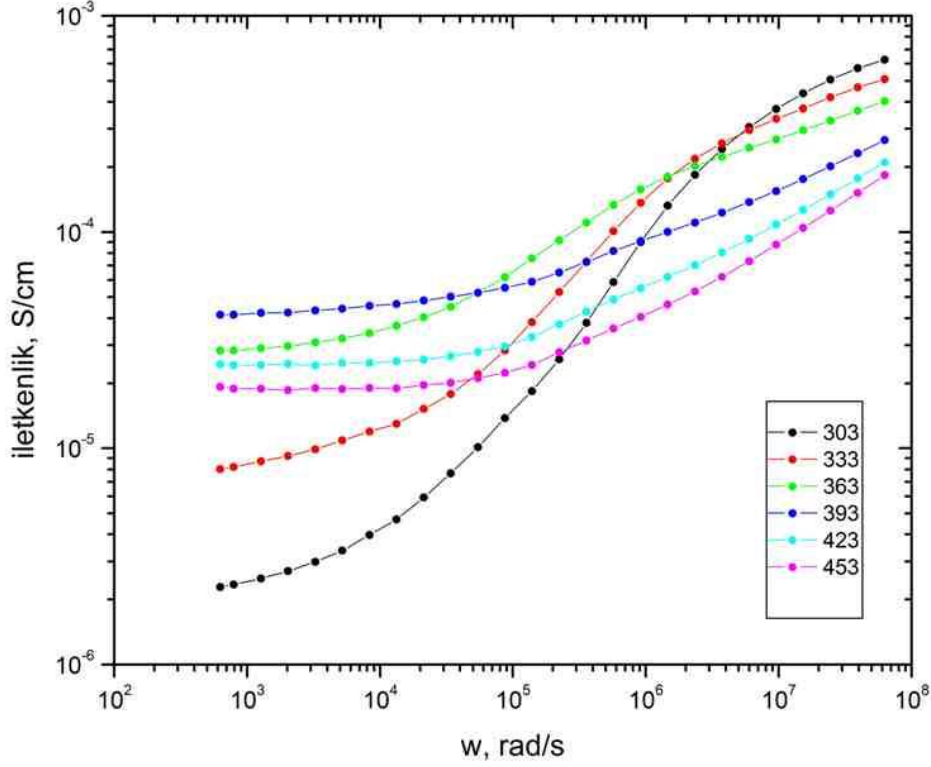


Şekil 5. 6. Dielektrik sabitinin reel kısmının frekansla değişimi



Şekil 5. 7. Dielektrik sabitinin imajiner kısmının frekansla değişimi

5.4. Seçilen Bazı Özel Sıcaklıklarda Frekans-İletkenlik Analizi



Şekil 5. 8. Seçilen bazı sıcaklıklarda iletkenliğin frekansla değişimi

Yukarıdaki şekilde bazı sabit sıcaklıklarda bir dış AC elektrik alanının etkisi ile iletkenliğin değişimi görülmektedir. İletkenliğin gerek sıcaklık ve gerekse uygulanan alanın frekansına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde iletkenlikte özellikle nispeten biraz yüksek sıcaklıklarda gözlenen bir düzlük bölgesi ve tüm sıcaklıklar için ise yüksek frekanslarda hızlıca bir artış bölgesi açıkça görülmektedir. Gerek düşük sıcaklık gerekse yüksek sıcaklıklarda düşük frekanslar için iletkenliğin sabit olduğu bölge DC iletkenliği temsil eder. Daha fazla iyon yer değiştirmeleri (hoplamaları)' nin sebep olduğu AC iletkenliğin yüksek frekanslarda, daha etkili olduğu söylenebilir. Bunun sebebi birim hacimde daha fazla sayıdaki iyonun bu frekans bölgesinde hoplayarak iletkenliğe katkı vermesinden dolayıdır. Bu deneysel davranış literatürde Jonscher kanunu ile temsil edilir [31].

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^S \quad (5.7)$$

Burada $\sigma(0)$ düşük frekans bölgesindeki DC iletkenliği temsil eder ve iletkenliğin artış eğilimine geçtiği frekans ile ilgilidir. Bu eğilim $\sigma(0) = K\omega_p$ şeklinde ifade edilir ve K ifadesi:

$$K = \left(\frac{Ne^2a^2}{kT} \right) \gamma c (1 - c) \quad (5.8)$$

şeklinde tanımlanır. Bu ifadede γ geometrik faktör, c ise birim hacimdeki N eşdeğer örgü sitesindeki iyon konsantrasyonu, e elektron yükü, T mutlak sıcaklık k Boltzmann sabitidir. Üstteki denklemden ω_p için:

$$\omega_p = \left(\frac{\sigma(0)}{A} \right)^{1/s} \quad (5.9)$$

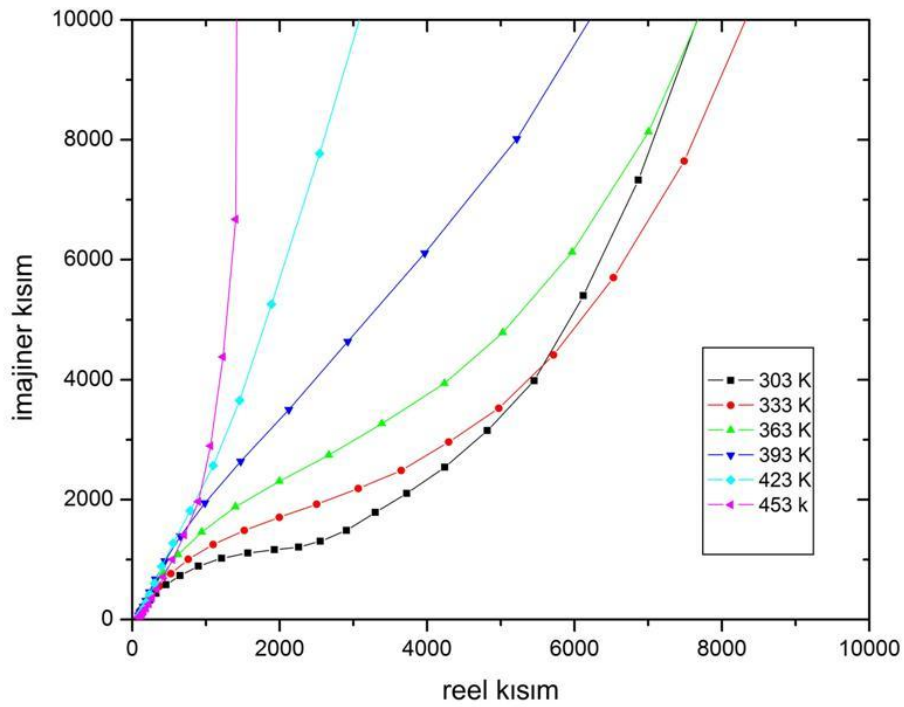
yazılabilir. Buradaki n parametresi iletkenliğin artış gösterdiği bölge için artışın ne derece hızlı oluşunu gösteren bir kuvvet parametresidir. Kuvvet parametresi olan s değeri sıcaklığın artması ile azaldığı yine yukarıdaki şekilden kolayca görülebilir. Burada ω_p iyonların hopping frekansı olarak bilinir ve iletkenliğin düşük frekanslardaki düzlükten sonraki artış eğilimine geçtiği frekans noktası olarak ifade edilir. Muhtemel faz geçiş sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda ölçme sisteminin daha düşük frekansları ölçme kabiliyetinin yeterli olmamasından dolayı frekansla iletkenliğin sabit kalışı net olarak görülemese de gidişattan bu davranış yinede açık olarak tahmin edilebilmektedir. 303 K sıcaklığında bu frekans hemen hemen 100 Hz iken 453 K sıcaklığında ise 50000 Hz civarında olmaktadır. Böylece çok net olarak şekilden sıcaklık arttıkça hoplama frekansının da yüksek frekanslara doğru kaydığı söylenebilir. Bunun sebebi artan sıcaklık ile daha hızlı titreşen iyonların enerjilerin artmasıdır. Bu kritik frekans değeri tüm sıcaklıklar için tablo 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1. w_p değerinin sıcaklıkla değişimi

| | | | | | | |
|--------------|-----|-----|------|------|-------|-------|
| T, (K) | 303 | 333 | 363 | 393 | 423 | 453 |
| w_p , (Hz) | 100 | 500 | 2000 | 9000 | 20000 | 50000 |

İletkenliğin yüksek sıcaklıklardaki frekansla değişim hızı düşük sıcaklığa nazaran daha yavaş olduğu açıkça görülmektedir. İletkenliğin bu denli hızlı ve yavaş bir değişim içerisinde oluşu şeklindeki tarz değişikliği 385 K civarında meydana geldiği düşünülen muhtemel faz geçişini karakterize eder.

5.5. Dielektrik Sabitinin İmajiner Kısmının Reel Kısmına Bağlılığı



Şekil 5. 9. İlelektrik sabitinin imajiner kısmının reel kısmına bağlılığı

Reel kısmın imajiner kısma bağılılığında açık olarak sadece bir relaksasyon mekanizmasının incelenen frekans ve sıcaklık aralığında aktif olduğu sadece bir dairesel eğri görüntüsünden anlaşılmaktadır. Özellikle 303 K, 333 K ve 363 K sıcaklıklarında bu çok açık olarak görülmektedir. Ancak bu üç eğrinin sağ tarafında ve düşük frekans bölgesine karşılık gelen, hatta yüksek bir değerden azalarak ortaya çıkan davranış bu sıcaklıklarda özellikle bu düşük frekans bölgesinde baskın bir iletkenlik davranışını gösterir. Zaten bu sonuç gerek reel gerekse imajiner kısmın frekansla değişim eğrileri ile aynı sonucu ortaya koyar. 393 K, 423 K ve 453 K sıcaklıklarında ise hemen hemen yarım daire şeklindeki relaksasyon mekanizması artık neredeyse hiç seçilememektedir. Bu aslında bu sıcaklıklarda böyle bir mekanizmanın olmadığı anlamına gelmez. Sadece mevcut iletkenlik etkisini bu sıcaklıklarda daha da kendisini gösterdiği böylece relaksasyon mekanizmasına baskın geldiği açıktır. Yine davranış açık olarak reel ve imajiner kısımların frekans bağımlı eğrilerinden de görülmektedir.

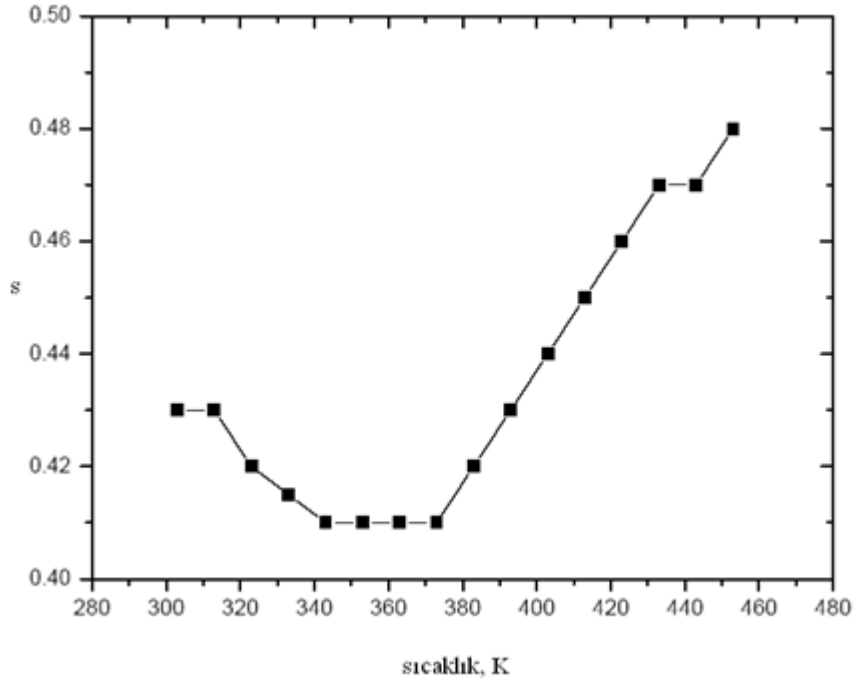
Eğrilerden yine görüldüğü ortaya çıkan eğriler bir tam yarım daire oluşturur. Yani dairelerin merkezi reel eksen üzerinde kalır. Bu çok açık olarak mevcut dielektrik deney sonuçlarının değiştirilmiş Havrilak-Negami modeli çerçevesinde ele alınmasını gerektirir. Böylece model düşük frekanslardaki davranışı da temsil eden elektriksel iletkenliğinde içinde bulunduğu klasik Debye modeline dönüşmüş olur. Havrilak-Negami modelindeki kuvvet parametrelerinin bu modele dönüşüm için değerlerinin 1 olduğu ortaya çıkan dairesel eğrilerde gözlenmektedir. Böylece Debye modeline göre malzeme içindeki elektriksel dipollerin Debye modeli gereğince etkileşmeyen dipoller olduğu söylenebilir.

Modele göre deneysel sonuçlardan reel ve imajiner kısımların eş zamanlı olarak teklif edilen teorik modele fit edilmesi ile elde edilen fit parametrelerinin sıcaklıkla değişimi tablo 5.2' de verilmiştir. Elde edilen fit parametrelerinden dielektrik şiddeti açık olarak göstermiştir ki muhtemel faz geçişine kadar artış göstermektedir. Dinamik dielektrik sabitin yüksek frekanslarda ~20 civarında sabit kaldığına göre sıcaklığın artması ile dipollerin uygulanan alanın frekansına cevap verecek daha soft daha sonrasında ise daha hard bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

İletkenliğin frekansla artış hızının bir ölçüsü olan s parametresi ise tüm sıcaklıklarda hemen hemen ~ 0.45 civarında olacak şekilde küçük değişimlere sahiptir. Bir başka önemli sonuç ise sıcaklıkla arttıkça relaksasyon süresi olan τ nun artmasıdır.

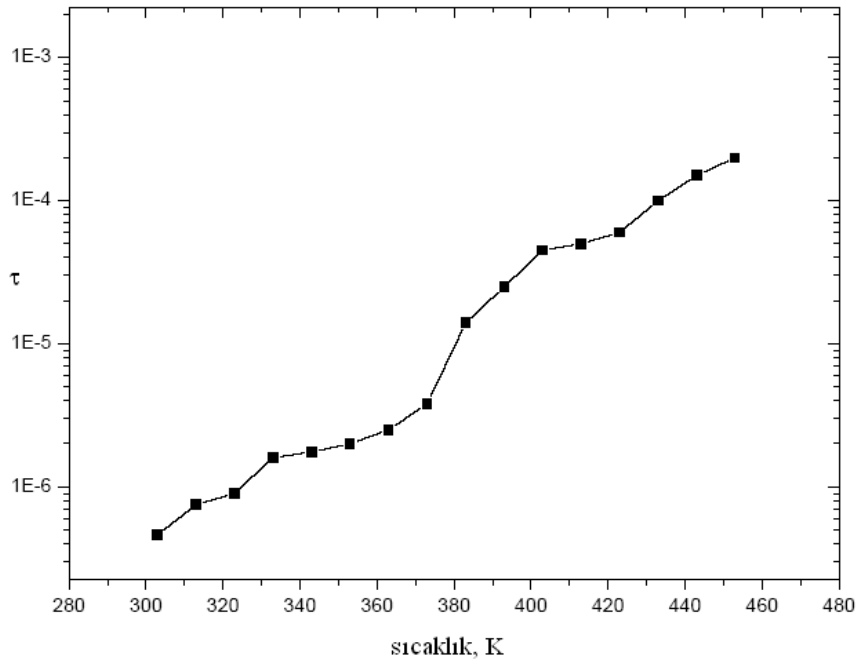
Tablo 5.2. Deney sonucu elde edilen dataların teoriye fit edilmesiyle elde edilen değerler

| Sıcaklık, K | ϵ_0 | ϵ_∞ | σ | s | τ | $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ |
|-------------|--------------|-------------------|------------|-------|------------|--------------------------------|
| 303 | 1350 | 10 | 0,0000025 | 0,43 | 0,00000046 | 1340 |
| 313 | 1500 | 10 | 0,0000025 | 0,43 | 0,00000075 | 1490 |
| 323 | 1720 | 13 | 0,00000205 | 0,42 | 0,00000090 | 1707 |
| 333 | 3000 | 10 | 0,0000019 | 0,415 | 0,00000160 | 2990 |
| 343 | 3000 | 10 | 0,0000017 | 0,41 | 0,00000175 | 2990 |
| 353 | 3250 | 10 | 0,0000016 | 0,41 | 0,00000200 | 3240 |
| 363 | 3000 | 10 | 0,0000014 | 0,41 | 0,00000250 | 2990 |
| 373 | 3000 | 10 | 0,0000012 | 0,41 | 0,00000380 | 2990 |
| 383 | 4500 | 10 | 0,0000016 | 0,42 | 0,00001400 | 4490 |
| 393 | 4000 | 10 | 0,0000018 | 0,43 | 0,00002500 | 3990 |
| 403 | 2700 | 10 | 0,000002 | 0,44 | 0,00004500 | 2690 |
| 413 | 2200 | 10 | 0,0000023 | 0,45 | 0,00005000 | 2190 |
| 423 | 1800 | 20 | 0,0000025 | 0,46 | 0,00006000 | 1780 |
| 433 | 1500 | 35 | 0,0000026 | 0,47 | 0,00010000 | 1465 |
| 443 | 1400 | 35 | 0,0000026 | 0,47 | 0,00015000 | 1365 |
| 453 | 1300 | 40 | 0,0000026 | 0,48 | 0,00020000 | 1260 |



Şekil 5. 10. s parametresinin sıcaklıkla değişimi

s parametresinin sıcaklıkla değişimi şekil 5.10' da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi öncelikle bu parametrenin sıcaklıkla 0.41-0.48 gibi dar bir aralıkta değişmektedir. Ayrıca muhtemel faz geçişine işaret eden 380 K sıcaklığı civarında sıcaklıkla azalan değişimi sıcaklıkla artma eğilimi içerisine girmiştir. Buradan eğilim değişimi açık olarak muhtemel faz geçişi öncesi ve sonrası için farklı iletkenlik mekanizmalarının olduğunun bir işaretidir. Sıcaklıkla azalan ilk bölgede bir enerji bariyerine karşılık gelen (CBH) ve sıcaklıkla artan ikinci bölgede ise üst üste binmiş polaron zıplaması (OPH) ile temsil edilir.



Şekil 5. 11. τ parametresinin sıcaklıkla değişimi

Relaksasyon zamanının sıcaklıkla değişim grafiğinden görüldüğü gibi bir artış görülmektedir. $1000/T$ ve $\ln(\tau)$ grafiğine geçilerek eğimden bu artışa karşılık gelen aktivasyon enerjisi 0.186 eV olduğu görülür.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Özetle, wollastonit katkılı NR-SBR elastomer esaslı malzemenin 100 Hz - 1 MHz frekans aralığı ve 303 K – 453 K sıcaklık aralığında dielektrik spektroskopisi analizi gerçekleştirildi ve elde edilen dotalarla frekans ve sıcaklığa bağı dielektrik sabiti ve iletkenlik çalışmaları yapıldı.

Dielektrik sabitinin reel ve imajineri sırasıyla şekil 5.1 ve şekil 5.2 görüldüğü gibi bazı özel frekans değerlerinde sıcaklığa oldukça bağı olduğu görüldü. Sıcaklık artarken dielektrik sabiti de artarak 383 K civarında bir pik yapıp daha sonra sıcaklık artmasıyla bir azalma gözlenmiştir. Bu muhtemel bir faz geçiş sıcaklığıdır ve bu faz geçişinin Curi – Weiss Kanununa uygunluğu anlaşılmaktadır.

İletkenliğin sıcaklıkla değişimi şekil 5.3 incelendiğinde sıcaklık arttıkça iletkenliğinde arttığı görüldü. Deneysel davranışın ortaya koyduğu hafif bükülmüş davranış iyonik iletkenlik sergileyen polimerde görülen bir davranış biçimi olarak ifade edilir.

Seçilen bazı sıcaklık değerlerinde dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmı şekil 5.4, şekil 5.5' te görüldüğü gibi frekansa oldukça bağıdır. Artan frekansla dielektrik sabiti azalmaktadır. Gerek reel gerek imajiner kısım için düşük frekans bölgesinde görülen düz geliş bu frekans değerlerinde iletkenliğin katkısında etkili olduğu şeklinde ifade edilebilir.

Seçilen bazı sıcaklıklarda iletkenliğin frekansla değişimi şekil 5.8 gözlendi. Düşük frekanslarda iletkenliğin sabit olduğu bölge DC iletkenliği ile temsil edildi. İletkenliğin frekans artımıyla arttığı gözlendi. Bu davranış literatürde Jonscher Kanunu ile temsil edilir. Şeklin analizi sonucu malzeme ile ilgili bazı karakteristik parametreler elde edildi.

Dielektrik sabitinin birbirine göre çiziminden ise şekil 5.9' daki eğri elde edilmiştir. Bu eğrinin Havriliak – Negami modeline uygunluğu görüldü. Model ilgili parametrelere bağlı olarak Debye modeline dönüştürüldü.

NR-SBR wollastanit katkılı malzemenin dielektrik özellikleri özel sıcaklık ve frekans değişiminde analiz edildi. Bu malzemenin karakteristik özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için yapılabilecek diğer bir çalışmada empedans spektroskopisi analizi olabilir. Aynı malzemenin voltaja bağlı değişimi de önerilen diğer çalışmadır.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.polimernedir.com/>, ocak 2010
- [2] <http://lionminister.comoj.com/>, ocak 2010
- [3] <http://www.yalova.edu.tr>, ocak 2010
- [4] SOYUBOL. B., Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, 2006, Bursa
- [5] Çeviri Editörleri: KILIÇ. E., KÖSEOĞLU. F.; YILMAZ. H., Temel Kimya, Moleküller, Maddeler ve Değişimler, Ankara, C.1, 1998
- [6] ŞEN. Ö., Yan Dalda Furan Halkası ve Oksim Esterleri Taşıyan Yeni Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon, 2009
- [7] AKÇAKALE. N., NR/SBR Tipi Elastomer Esaslı Ayakkabı Taban Malzemelerinin Mekaniksel Özelliklerine Bazı Dolgu Maddelerinin Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya, 2008
- [8] İYİBAKAR. G., Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklık ve Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir, 2003
- [9] <http://www.mailce.com/>, ocak 2010
- [10] SOYLU. H., Kauçuk İşenmesinde Perlit Kullanımının Kauçuk Özelliklerine Etkisi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 1999
- [11] <http://www.kaucuk.org/>, ocak 2010
- [12] <http://www.teknolojik.org/>, ocak 2010
- [13] ÇAVUŞ. M.S., Kesirli (Fractional) Diferansiyel Denklemler Teorisi ve Dielektrik Durulmanın Kesirli Master Denklemi Yöntemiyle Analizi, Yüksek Lisans tezi, Adana, 2006
- [14] FELDMAN. Y., Departman of Applied Physics, Dielectric Spectroscopy of Complex Systems in Time and Frequency Domains Problems and Solutions, The Hebrew University of Jerusalem, Israel

- [15] GRIFFITHS. D.J., Elektromagnetik Teori, Çev: Prof. Dr. B. Ünal, Gazi Kitabevi, 166-170, Eylül 2005
- [16] ÇAVUŞ. M.S., S. Bozdemir sunumu, 12. Ankara Yoğun Madde Fiziği Toplantısı, Ankara Üniversitesi, 2005
- [17] ARTHUR. R. V., Dielektrik Materials and Applications, The Massachusetts Institute of Technology, 1954
- [18] AROUS. M., AMOR. I. B., KALLEL. A., FAKHFAKH. Z., PERRIER. G., Crystallinity and Dielectric Relaxations in Semi – Crystalline Poly (Ether Ether Ketone), Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007
- [19] OSTROVERKHOVA. O., HE. M., TWIEG. R.J., MOERNER. W.E., Chemphyschem, Role of Temperature in Controlling Performance of Photorefractive Organic Glasses
- [20] ZHONG. ZHENGZONG, Ph. D., Dielectric Relaxations in side – Chain Liquid Crystalline Polymers, Case Western Reserve University, 43-67, 1993
- [21] WERON. K., Havriliak – Negami Response in the Framework of the continuous – Time Random Walk, 36, 2005
- [22] RIANDE. E., COMPAN. V., CALLEJA. R. D., Journal of Molecular Liquids 121, 115-120, 2005
- [23] BULL. I., Chem. Res., Kyoto Univ., Dielectric Properties of the Oligomers of Chain Polymers, 63, 1985
- [24] ROUT. S.K., Journal of Physics and Chemistry of Solids 67, 2257-2262, 2006
- [25] XINPING. H., Kok Siong Siow, Polymer 41, 8689-8696, 2000
- [26] ITOH. T., IKEDA. M., HIRATA. N., MORIYA. Y., KUBO. M., YAMAMOTO. O., Journal of Power Sources 81-82, 824-826, 1999
- [27] KARAN. N.K., PRADHAN. D.K., THOMAS. R., NATESAN. B., KATIYAR. R.S., Solids State Ionics 179, 689-696, 2008
- [28] SAIKIA. D., CHEN-YANG. Y.W., LI. Y.T., LIN. S.I., Desalination 234, 24-32, 2008
- [29] KARAN. N.K., PRADHAN. D.K., THOMAS. R., NATESAN. B., KATIYAR. R.S., Solids State Ionics 150, 355-361, 2002
- [30] RYABOV. Y.E., MAROM. G., FELDMAN. Y., Journal of Thermoplastic Composite Materials, 17, 463, 2004
- [31] SURESH. R., Materials Chemistry and Physics 60, 28-38, 1999

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba YÜKSEL 22.03.1984 de İzmit' te doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini İzmit' te tamamladı. Lise öğrenimini 2002 yılında Kocaeli İmam Hatip Lisesinde tamamladı.

2003 yılında yılında başladığı Trakya Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü 2007 yılında tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans yapmaya başladı. Bu süre içinde özel bir dersanede fizik dersleri verdi. Şu anda hala fizik öğretmeni olarak görevine devam etmektedir.