



**PVDF ESASLI KOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Semra TURALI

Eskişehir 2019

**PVDF ESASLI POLİMER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

Semra TURALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2019

Bu tez çalışması Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 1710F540 nolu proje ile desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Semra TURALI'nın "PVDF Esaslı Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 19/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ	
Üye	: Prof. Dr. Aydın DOĞAN	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Göktaş GÜNKAYA	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

PVDF ESASLI POLİMER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Semra TURALI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2019

Danışman: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

Bu tez çalışması kapsamında, polivinilidın florür'ün (PVDF) mekanik ve dielektriksel özelliklerini geliştirmek amacıyla seramik dolgu maddesi baryum titanat (BT) kullanılarak çözelti dökme yöntemiyle polimer kompozit filmlerin üretilmesi amaçlanmıştır. PVDF ile BT arasında güçlü bir ara yüzey oluşturmak için TEOS (tetraetil ortosilikat) kullanılarak farklı derişimlerde BT@SiO₂ partikülleri elde edilmiştir. Elde edilen partiküller XRD (X-Işını Difraktometresi), Zeta Potansiyeli ve TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. BT/PVDF ve BT@SiO₂/PVDF kompozit filmlerinin dielektrik ve mekanik özellikleri belirlenerek karşılaştırmalar yapılmıştır. Ayrıca FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ve Temas Açısı gibi analizler uygulanarak kompozit filmlerin karakteristik özellikleri araştırılmıştır. PVDF esaslı kompozit filmler üzerine gerçekleştirilen analiz sonuçları SiO₂'in BT üzerine başarılı bir şekilde kaplandığını ve dolgu malzemesinin kompozit filmlerin mekanik ve dielektriksel özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Saf PVDF, BT/PVDF ve BT@SiO₂/PVDF filmleri karşılaştırıldığında, 10,8 olan dielektrik sabitinin sırasıyla 14,2 ve 16,5'e yükseldiği görülmüştür. SiO₂ kaplamasının en yüksek olduğu BT@SiO₂/PVDF filmlerde 100 Hz'de 24,8 gibi yüksek değerlere rastlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer kompozit, PVDF, Baryum titanat, Dielektrik özellik, SiO₂ kaplama

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF PVDF BASED COMPOSITES

Semra TURALI

Department of Chemical Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August, 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

Within the scope of this thesis, it is aimed to produce polymer composite films by solution casting method using ceramic filler barium titanate (BT) to improve the mechanical and dielectric properties of polyvinylidene fluoride (PVDF). To provide a strong interface between PVDF and BT, TEOS (tetraethyl orthosilicate) was used to obtain BT@SiO₂ particles at different concentrations. The obtained particles were characterized by the methods such as XRD (X-Ray Diffractometer), Zeta Potential and TEM (Transmission Electron Microscope). The dielectric and mechanical properties of BT/PVDF and BT@SiO₂/PVDF composite films were determined and compared to each other. In addition, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), DSC (Differential Scanning Calorimetry), TGA (Thermal Gravimetric Analysis) and Contact Angle Analyses were done and the characteristic properties of the composite films were investigated in detail. The results of analyses on PVDF based composite films showed that SiO₂ was successfully coated on BT and that the ceramic filler improved the mechanical and dielectric properties of the composite films. When pure PVDF, BT/PVDF and BT@SiO₂/PVDF films were compared, the dielectric constant increased from 10,8 to 14,2 and 16,5, respectively. Especially for the BT@SiO₂/PVDF films having the highest amount of SiO₂ coating the dielectric constant was found as 24,8 at 100 Hz.

Keywords: Polymer composite, PVDF, Barium titanate, Dielectric property, SiO₂ coating

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince rehberliğini esirgemeyen ve elinden gelen tüm imkanları sağlayan danışman hocam Doç. Dr. Hande ÇELEBİ'ye teşekkür ederim.

Deneyisel süreçlerde her konuda fikirlerini aldığımız ve laboratuvarın her imkanından faydalanmamı sağlayan Prof. Dr. Aydın DOĞAN'a teşekkür ederim.

Başta sunduğu laboratuvar imkanları olmak üzere diğer tüm konularda yardımcı olmaya çalışan güler yüzünü ve ilgisini eksik etmeyen bana güvendiğini hissettiren çok değerli hocam Doç. Dr. Tuğrul SEYHAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Dielektriksel testleri yapmama yardım eden muhabbeti ve güzel gülüşüyle sevgili Ayşegül TUNA'ya, Mert GÜL'e ve diğer laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Sem analizi için yardımlarını esirgemeyen Salih AKYÜREKLİ ve zeta potansiyeli için her türlü desteği gösteren Tümerkan KESİM'e ve Pınar ŞENGÜN ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Her aradığımda isteklerimi geri çevirmeyen, işleri çabucak hal eden ve kısa zamanda güvenini hissettiğim Murat BALCI'ya teşekkür ederim.

Her konuda desteğini ve fikirlerini esirgemeyen naif insan, iyi bir hayvan sever olan arkadaşım Özge KURT'a ve kedisi Podi'ye teşekkür ederim.

Bu tez çalışmam süresince, gerekli anlayışı ve desteğini hissettiğim işyerim Eskişehir Kazım Taşkent Şeker Fabrikasına ve geçici olarak görevlendirildiğim Yozgat Şeker Fabrikası'na teşekkür ederim.

Birçok konuda kendisine danıştığım ve yüksek lisans süresince her zaman desteğini hissettiğim çok değerli arkadaşım Ozan BAHADIR'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başlama sürecinde ve bitene kadarki her aşamasında desteğini esirgemeyen, en kötü zamanlarda hep yanımda olan, hayatı daha yaşanılır kılan ve hayallerimizin peşinden gideceğimize söz verdiğimiz sevgili yol arkadaşım eşim Burak DURAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Büyük başarılarımın arkasında olan, bugüne gelmemde destekleri olan büyük aileme sonsuz teşekkür ederim.

Semra TURALI

Ağustos 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalardan bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı” yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....

Semra TURALI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	2
2.1. Kapasitör	2
2.2. Kapasitör Çeşitleri ve Özellikleri	4
2.3. Dielektrik Sabiti	5
2.4. Dielektrik Kayıp	6
2.5. Dielektrik Bozunma	6
2.6. Kompozit Malzemeler	7
2.7. Polimer Matrisli Kompozitler	7
2.8. Dielektrik Polimerler	8

2.9. Enerji Depolama İçin Kullanılan Polimer Bazlı Kompozitler	9
2.10. Polarizasyon.....	10
2.11. Polivinilidın florür (PVDF)	12
2.12. PVDF'in Özellikleri	14
2.13. PVDF'in Kullanım Alanları.....	14
2.14. Piezoelektrik Seramik Malzemeler.....	15
2.15. Baryum Titanat (BT)	15
2.16. Baryum Titanat ve PVDF ile Yapılan Çalışmalar	17
2.17. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	20
2.17.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektroskopisi (FTIR).....	20
2.17.2. X-ışını difraksiyonu (XRD).....	20
2.17.3. Zeta potansiyeli.....	21
2.17.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	22
2.17.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	23
2.17.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	23
2.17.7. Termal gravimetrik analiz (TGA)	24
2.17.8. Çekme testi.....	24
2.17.9. Dielektriksel testlerin ölçümü.....	25
2.17.10. Temas açısı	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	29

3.1. Kullanılan Malzemeler	29
3.2. SiO ₂ Kaplı BT Partiküllerinin Hazırlanması	30
3.3. BT/PVDF ve BT@SiO ₂ /PVDF Kompozit Filmlerin Hazırlanması	31
3.4. PVDF ve Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	32
3.4.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)	32
3.4.2. X-ışını difraksiyonu (XRD).....	33
3.4.3. Zeta potansiyeli.....	34
3.4.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	34
3.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	35
3.4.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	35
3.4.7. Termal gravimetrik analiz (TGA)	36
3.4.8. Çekme testi cihazı	36
3.4.9. Dielektriksel ölçümler	37
3.4.10. Temas açısı	38
4. BULGULAR.....	39
4.1. BT Karakterizasyonu.....	39
4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR) sonuçları	39
4.1.2. X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları.....	41
4.1.3. Zeta potansiyeli sonuçları.....	42
4.1.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sonuçları	42

	<u>Sayfa</u>
4.2. PVDF Kompozit Filmlerinin Kompozisyonu	44
4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları.....	44
4.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) sonuçları.....	48
4.2.3. Termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....	52
4.2.4. Çekme testi sonuçları	57
4.2.5. Dielektrik testlerin sonuçları.....	65
4.2.6. Temas açısı analizi sonuçları.....	73
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	75
KAYNAKÇA.....	79
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Dielektrik polimer filmlerin genel karakteristiği.....	9
Çizelge 3.1. PVDF (Solef 6010)'in karakteristik özellikleri	29
Çizelge 3.2. BT'nin özellikleri	29
Çizelge 3.3. TEOS'un özellikleri	29
Çizelge 3.4. Kütlece ve hacimce BT/TEOS oranları.....	30
Çizelge 3.5. Filmlerin isimlendirilmesi ve içerikleri.....	32
Çizelge 4.1. BT ve BT@SiO ₂ 'nin partikül boyutları ve zeta potansiyeli değerleri	42
Çizelge 4.2. PVDF, BT/PVDF filmlerinin DSC analiz sonuçları	48
Çizelge 4.3. PVDF ve BT@45SiO ₂ /PVDF filmlerinin DSC analiz sonuçları	48
Çizelge 4.4. PVDF ve BT@50SiO ₂ /PVDF filmlerinin DSC analiz sonuçları	48
Çizelge 4.5. PVDF ve BT@60SiO ₂ /PVDF filmlerinin DSC analiz sonuçları	48
Çizelge 4.6. PVDF ve BT@75SiO ₂ /PVDF filmlerinin DSC analiz sonuçları	49
Çizelge 4.7. PVDF, BT/PVDF filmlerinin TGA analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.8. PVDF ve BT@45SiO ₂ /PVDF filmlerinin TGA analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.9. PVDF ve BT@50SiO ₂ /PVDF filmlerinin TGA analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.10. PVDF ve BT@60SiO ₂ /PVDF filmlerinin TGA analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.11. PVDF ve BT@75SiO ₂ /PVDF filmlerinin TGA analiz sonuçları.....	53
Çizelge 4.12. Polimer kompozit filmlerin çekme testi sonuçları	58
Çizelge 4.13. Filmlerin ölçülen dielektrik sabitleri	66
Çizelge 4.14. Filmlerin dielektrik kayıp değerleri.....	67
Çizelge 4.15. Kompozit filmlerin BT miktarıyla değişen temas açıları.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kapasitörün şematik gösterimi	2
Şekil 2.2. Polimerlerde kendini iyileştirme prosesinin sistematik örneklendirilmesi.....	8
Şekil 2.3. Polimer nanokompozit dielektrikler için çok çekirdekli model	10
Şekil 2.4. Elektronik polarizasyon.....	11
Şekil 2.5. İyonik polarizasyon	11
Şekil 2.6. Moleküler polarizasyon	12
Şekil 2.7. Polivinilidin florürün tekrar eden monomer yapısı	12
Şekil 2.8. a) α fazı ve b) β fazı.....	13
Şekil 2.9. BT'nin kristal yapısı	16
Şekil 2.10. XRD ışının kırınımı.....	21
Şekil 2.11. Dielektrik ölçüm düzeneği	26
Şekil 2.12. Sıvının oluşturduğu temas açısı.....	27
Şekil 2.13. Su moleküllerinin farklı substratlarla etkileşimi	28
Şekil 3.1. BT@SiO ₂ dolgusu	30
Şekil 3.2. Ön deneme çalışmalarında üretilen filmler	31
Şekil 3.3. BT /PVDF ve BT@SiO ₂ /PVDF filmleri	32
Şekil 3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi cihazı (FTIR).....	33
Şekil 3.5. XRD cihazı	33
Şekil 3.6. Zeta potansiyeli ölçüm cihazı.....	34
Şekil 3.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	34

Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	35
Şekil 3.9. Diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı (DSC)	36
Şekil 3.10. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA).....	36
Şekil 3.11. Çekme testi cihazı	37
Şekil 3.12. Dielektrik ölçüm cihazı	37
Şekil 3.13. Temas açısı ölçüm cihazı	38
Şekil 4.1. BT@45SiO ₂ partiküllerinin FTIR analiz sonuçları.....	39
Şekil 4.2. BT@50SiO ₂ partiküllerinin FTIR analiz sonuçları.....	40
Şekil 4.3. BT@60SiO ₂ partiküllerinin FTIR analiz sonuçları.....	40
Şekil 4.4. BT@75SiO ₂ partiküllerinin FTIR analiz sonuçları.....	40
Şekil 4.5. BT, BT@45SiO ₂ , BT@50SiO ₂ , BT@60SiO ₂ ve BT@75SiO ₂ partiküllerinin XRD spektrumu.....	41
Şekil 4.7. SiO ₂ kaplı BT partiküllerinin TEM görüntüleri a) BT@45SiO ₂ b) BT@50SiO ₂ c) BT@60SiO ₂ d) BT@75SiO ₂	44
Şekil 4.8. PVDF filminin SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.9. BT/PVDF %15 filminin SEM görüntüsü	45
Şekil 4.10. BT@45SiO ₂ /PVDF %15 filminin SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.11. BT@50SiO ₂ /PVDF %15 filminin SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.12. BT@60SiO ₂ /PVDF %15 filminin SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.13. BT@75SiO ₂ /PVDF %15 filminin SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.14. PVDF, BT ve BT/PVDF kompozitlerinin DSC diyagramı	50

Şekil 4.15. PVDF, BT ve BT@45SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin DSC diyagramı.....	50
Şekil 4.16. PVDF, BT ve BT@50SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin DSC diyagramı.....	51
Şekil 4.17. PVDF, BT ve BT@60SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin DSC diyagramı.....	51
Şekil 4.18. PVDF, BT ve BT@75SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin DSC diyagramı.....	51
Şekil 4.19. PVDF, BT ve BT/PVDF'in TGA termogramı	53
Şekil 4.20. PVDF,BT ve BT/PVDF'in DTA termogramı	54
Şekil 4.21. PVDF, BT, BT@45SiO ₂ /PVDF filmlerinin TGA termogramı	54
Şekil 4.22. PVDF, BT veBT@45SiO ₂ /PVDF filmlerinin DTA termogramı	55
Şekil 4.23. PVDF, BT ve BT@50SiO ₂ /PVDF filmlerinin TGA termogramı	55
Şekil 4.24. PVDF, BT veBT@50SiO ₂ /PVDF filmlerinin DTA termogramı	55
Şekil 4.25. PVDF, BT ve BT@60SiO ₂ /PVDF filmlerinin TGA termogramı	56
Şekil 4.26. PVDF, BT ve BT@60SiO ₂ /PVDF filmlerinin DTA termogramı	56
Şekil 4.27. PVDF, BT ve BT@75SiO ₂ /PVDF filmlerinin TGA termogramı	56
Şekil 4.28. PVDF, BT ve BT@75SiO ₂ /PVDF filmlerinin DTA termogramı	57
Şekil 4.29. PVDF ve BT/PVDF kompozitlerinin çekme dayanımı.....	59
Şekil 4.30. PVDF ve BT/PVDF kompozitlerinin Young modülleri.....	59
Şekil 4.31. PVDF ve BT/PVDF filmlerinde kopmada uzama (%).....	59
Şekil 4.32. PVDF ve BT@45SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin çekme dayanımları	60
Şekil 4.33. PVDF ve BT@45SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin Young modülleri	60
Şekil 4.34. PVDF ve BT@45SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin kopmada uzama değerleri (%)	61

Şekil 4.35. PVDF, BT@50SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin çekme dayanımları	61
Şekil 4.36. PVDF, BT@50SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin Young modülleri	62
Şekil 4.37. PVDF, BT@50SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin kopmada uzama değerleri (%)	62
Şekil 4.38. PVDF, BT@60SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin çekme dayanımları	63
Şekil 4.39. PVDF, BT@60SiO ₂ /PVDF kompozitlerin Young modülleri	63
Şekil 4.40. PVDF, BT@60SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin kopmada uzama değerleri (%)	63
Şekil 4.41. PVDF, BT@75SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin çekme dayanımları	64
Şekil 4.42. PVDF, BT@75SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin Young modülleri	64
Şekil 4.43. PVDF, BT@75SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin kopmada uzama değerleri (%)	65
Şekil 4.44. PVDF, BT/PVDF kompozitlerinin dielektrik sabitleri.....	68
Şekil 4.45. PVDF ve BT@45SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin dielektrik sabitleri.....	69
Şekil 4.46. PVDF ve BT@50SiO ₂ /PVDF kompozitleerinin dielektrik sabitleri.....	69
Şekil 4.47. PVDF ve BT@60SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin dielektrik sabitleri.....	70
Şekil 4.48. PVDF ve BT@75SiO ₂ /PVDF kompozitlerinin dielektrik sabitleri.....	70
Şekil 4.49. PVDF, BT/PVDF kompozitinin dielektrik kayıp değerleri.....	71
Şekil 4.50. PVDF ve BT@45SiO ₂ /PVDF kompozitinin dielektrik kayıp değerleri.....	72
Şekil 4.51. PVDF ve BT@50SiO ₂ /PVDF kompozitinin dielektrik kayıp değerleri.....	72
Şekil 4.52. PVDF ve BT@60SiO ₂ /PVDF kompozitinin dielektrik kayıp değerleri.....	72

Şekil 4.53. PVDF ve BT@75SiO₂/PVDF kompozitinin dielektrik kayıp değerleri..... 73



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AC	: Alternatif akım
A_0	: Numunenin başlangıçtaki enine kesit alanı
Ag	: Gümüş
A	: Alan
$BaTiO_3$	: Baryum titanat
BT	: Baryum titanat
CV	: Kapasitans/Voltaj
C	: Kapasitans
cm	: Santimetre
DC	: Doğru akım
DMF	: N, N Dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
d	: Uzaklık
E	: Elastik modülü
ϵ	: Dielektrik geçirgenlik
ϵ_r	: Bağlı geçirgenlik
ϵ_0	: Vakum geçirgenliği
F	: Çekme kuvveti
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
Hz	: Hertz
K	: Dielektrik sabiti
L_0	: Başlangıç ölçü uzunluğu
μm	: Mikrometre
ml	: Mililitre

M_{onset}	: İlk kütle kaybının gözleendiği noktadaki kütle miktarı
M_{max}	: Kütle kaybının maksimum olduğı noktadaki kütle miktarı
MPa	: Megapaskal
M_w	: Molekül ağırlığı
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
n	: Kırınım sayısı
PVDF	: Polivinilidin florür
P	: Polarizasyon
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
s	: Nominal gerilme
SiO_2	: Silika
T_{onset}	: İlk kütle kaybının gözleendiği sıcaklık
T_{max}	: Kütle kaybının maksimum olduğı sıcaklık
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_c	: Kristallenme sıcaklığı
t	: Zaman
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
TGA	: Termogravimetrik analiz
$\tan\delta$	: Dielektrik kayıp
U_ϵ	: Enerji yoğunluğu
V	: Voltaj
X_c	: Kristalinite derecesi

XRD	: X- Işını difraktometresi
Q_e	: Kalite faktörü
ΔH_m	: Erime entalpisi
ΔH_f	: %100 kristalin maddenin erime entalpisi
ξ	: Zeta potansiyeli
ΔL	: Ölçü boyutundaki değişim
λ	: Dalga boyu
θ	: Gelen ışının yüzey ile yaptığı açı

1. GİRİŞ

Elektronik cihazların günden güne yaygınlaşması ve daha etkin kullanılması, verimliliklerinin artırılmasını gerektirmektedir. Bu nedenle birçok elektronik devrede kullanılan kapasitörler büyük önem kazanmaktadır.

Son yıllarda enerji depolama sistemleri için kullanılan polimer kapasitörler elektronik bileşenler ve hibrit elektrikli araçlar için güç kaynağı gibi uygulamalarından dolayı dikkat çekmiştir [1].

Kapasitör uygulamalarında seramik, mika, cam gibi malzemeler kıyasla polimer esaslı kompozitler, yüksek dielektrik sabitleri ve esnek olmalarından dolayı kapasitif bileşenler için aday malzeme olarak yaygınca kullanılmaktadırlar.

Dielektrik malzemeler, modern elektronik cihazlarda ve elektrik güç sistemlerinde kontrol, yük depolama ve elektrik enerjisi için önemli rol oynayan malzemelerdir. Yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip kompozitlerin düşük olanlarla kıyaslandığında daha fazla elektrik enerjisi depolayabilme özelliğine sahip oldukları görülmüştür.

Kolay işlenebilirliği, ısı dayanımının yüksek olması, esnekliği, yüksek dielektrik geçirgenliği polimer esaslı kompozitleri çekici hale getirmektedir. Çeşitli dielektrik malzemeler arasında polimerler, yüksek enerji yoğunlukları, yüksek elektrik kırılma dayanımları, düşük dielektrik kayıpları, düşük yoğunlukları, esneklik, kolay işlenebilirlik ve düşük maliyetleri gibi birçok sebepten dolayı tercih edilen malzemelerdir.

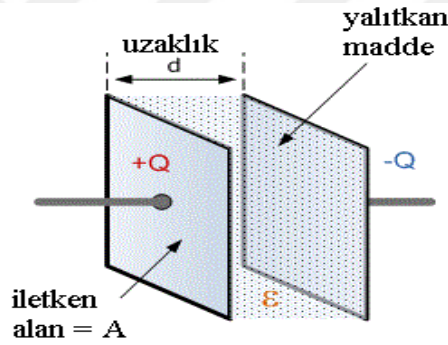
Seramik dolgularla katkılanan polimer kompozitler enerji depolama araçları için yüksek dielektrik uygulama alanlarında iyi bir adaydır. Bunun nedeni ise yüksek bozunma dayanımına sahip olmalarıdır. Fakat bu dolguların enerji yoğunlukları beklenenin altındadır. Çünkü topaklaşma, düşük yüzey tutunması ve yüksek elektriksel alanda yüksek kayıplara neden olmaktadır [2].

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1. Kapasitör

Kapasitör, elektrik yüklerini depolayan ve devre tarafından gerekli olduğunda onları serbest bırakan devre elemanıdır. Kapasitörler, elektronların kutuplanmasıyla elektriksel yükü elektrik alan içerisinde depolama özelliğinden faydalanılarak, dielektrik geçirgenliği yüksek bir yalıtkan malzemenin iki metal tabaka arasına yerleştirilmesiyle oluşturulur. Yalıtkan madde elektrik akımını depolama özelliğinden dolayı pil geriliminden gelen elektronları depolar [3].

Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi, bir kapasitörün en basit şekli, birbirine paralel ve seramik, polimer ya da alüminyum oksit gibi bir dielektrik malzeme ile d mesafesi ile ayrılan iki iletken alandan (A) oluşur.



Şekil 2.1. Kapasitörün şematik gösterimi [4]

0

Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi iki paralel plakalı kapasitörün kapasitans formülü;

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad 2.1$$

Burada C ; kapasitans, ϵ ; dielektrik sabiti, A ; alan, d ; ise kalınlıktır.

Kapasitans, elektrot alanı (A) ve dielektrik malzemenin geçirgenliği ile artar, ancak elektrot ayrışımı d ile azalır [3].

Kapasitördeki paralel iletkenlerden biri üzerindeki yük, yüksüz durumda sıfırdır. Kapasitör elektrotlarına bir DC gerilimi uygulandığında, bir plaka üzerinde pozitif yüklü yük ve diğer plaka üzerinde eşit ve ters negatif yük üreten elektron ile kapasitör plakaları üzerinde bir elektrik yükü oluşur. Akım akışı, iki elektrot arasındaki potansiyel fark, tam

şarjlı bir kapasitörde besleme voltajına eşit olana kadar devam eder. Bir kapasitörün davranışı aşağıdaki denklemle açıklanır.

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = C \frac{dv}{dt} \quad 2.2$$

Bu denklemde;

q : elektriksel yük,

t : zaman,

i : t zamanındaki kapasitör üzerinden geçen akım

v : t zamanındaki kapasitör uçlarındaki voltaj'dır.

Denklem 2.2'nin integralini alırsak kapasitörün voltajı aşağıdaki denkleme dönüşecektir

$$v = \frac{1}{C} \int_0^t i(t) dt + v(0) \quad 2.3$$

$v(0)$, şarj işleminin başlangıcında kapasitörün başlangıç voltajıdır.

Şarj işlemi sırasında, yükler, iletken plakalar arasında hareket ettirilir ve elektrik enerjisi aynı zamanda dielektrik içinde depolanır. Bir kapasitörde depolanan enerji W , denklem ile hesaplanabilir.

$$W = \int_0^Q v dq = \int_0^Q \frac{q}{C} dq = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2} C v^2 \quad 2.4$$

Tipik olarak, bir dielektriğin birim hacmi başına depolanmış enerjisi olarak adlandırılan depolanmış enerji yoğunluğu (U_e), kapasitörün performansını karşılaştırmak için kullanılan diğer önemli bir parametredir.

Kapasitörün plakalarını iletmede olan yük yoğunluğunun (Q/A), E , dış uygulamalı elektrik alanı, dielektriklerdeki elektriksel yer değiştirme D 'ye eşit olduğu varsayımına dayanarak, depolanan enerji yoğunluğu (U_e) şu şekilde tanımlanabilir.

$$U_e = \frac{W}{Ad} = \frac{\int_0^Q v dq}{Ad} = \int_0^{E_{max}} D dE \quad 2.5$$

Geçirgenliği harici uygulanan alandan bağımsız olan doğrusal dielektrik malzemeler için, depolanan enerji yoğunluğu, denkleme göre basitleştirilebilir:

$$U_e = \int_0^{E_{max}} P dE = \frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 E^2 \quad 2.6$$

Burada; P , elektriksel polarizasyon ϵ_r ; dielektrik malzemelerin bağıl geçirgenliği, ϵ_0 ; vakum geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)'dir.

Dielektrik materyaller için depolanan enerji yoğunluğunun, elektrik alanının karesi ve mutlak geçirgenliği ile doğru orantılı olduğunu göstermektedir [5].

2.2. Kapasitör Çeşitleri ve Özellikleri

Kapasitörler, elektronik devrelerdeki, pürüzsüzleştirme, tamponlama, filtreleme, bypaslama, DC engelleme vb. sağlamak için kullanılan en kritik pasif bileşenlerden biridir. Kapasitörler elektrik yüklerini depolama ve gerektiğinde serbest bırakma kabiliyetine sahiptir. Kapasitör yapımına ve kullanılan teknolojiye dayanan çok çeşitli kapasitör tipleri bulunmaktadır. En yaygın kullanılan kapasitör tipleri; seramik kapasitör, elektrolit kapasitör, cam kapasitör ve film kapasitördür.

Seramik malzemelerden yapılan kapasitörler, sağlamlığı, maliyeti ve verimi nedeniyle en çok kullanılan kapasitörlerdir. Seramik kapasitörler, birçok formda bulunan çeşitli malzemelerden yapılır. En çok kullanılan malzemeler titanyum dioksit, stronsiyum titanat ve baryum titanattır [6].

Elektrolitik kapasitörler alüminyum, tantal ve niyobyum olarak çeşitli tiplerde mevcuttur. Alüminyum elektrolitik kapasitörler, birkaç yüz DC volta kadar çalışma gerilimi ile 1 μ F ile 1 F arasında aralıkta mevcuttur ve bu da birim hacim başına daha fazla kapasitans ve enerji depolama sağlar [7]. Alüminyum elektrolitik kapasitörler, farklı pozitif ve negatif terminallere sahip polar cihazlardır. Alüminyum ve tantal kapasitörler elektrolitik kapasitörlerdir. Elektrolit kapasitörlerinde terminallerden biri olarak iyonik bir sıvı elektrolit kullanılır ve dielektrik olarak ince bir metal oksit tabakası kullanılır. Elektrolitik kapasitörler oda sıcaklığında yüksek hacim verimine ve stabiliteye sahiptir, ancak sakıncaları uygulamalarını sınırlar. Bu kapasitörlere uygulanan voltaj daima polarize edilmelidir. Bir terminalin her zaman pozitif bir voltajda, diğeri de negatifte olması gerekir. Diğer kapasitör tiplerine göre düşük bozunma gerilimi, yüksek kaçak akım ve daha kısa ömürleri vardır [8]. Yüksek güvenilirlikle birlikte yüksek dalga akımı

kapasitesi sağlayabilmektedir. Bu kapasitör kategorisi daha düşük bir enerji yoğunluğuna sahiptir ve alüminyum elektrolitliklere göre daha az toleransa sahiptir.

Cam kapasitörler, kapasitör endüstrisinde en iyi performansı ve güvenilirliği sunar. Dielektrik materyalleri, monolitik bir blok oluşturmak üzere tam olarak kapatılmış alternatif cam katmanları ve elektrot materyalleri ile metal bir kasa içine alınmış camdır. Cam kapasitörler düşük dielektrik kayıplarına, sabit sıcaklık katsayısına, uzun ömürlü ve sıfır piezoelektrik gürültüye sahiptirler. [8]. İstikrarlı performans ve mükemmel frekans tepkisi, havacılık ve savunma sanayi gibi üst düzey uygulamalar için bu kapasitörleri uygun kılar, ancak üretimleri genellikle daha zor ve pahalıdır.

Film kapasitörler, dar kapasitans toleransları ve çok düşük kaçak akımları gerektiren uygulamalarda kullanılan genel amaçlı kapasitörlerdir. Film kapasitörlerinin nispeten büyük boyutları ve ağırlıkları ancak daha yüksek dalgalanma veya darbe yükü kapasiteleri vardır. Film kapasitörler polarize değildir, bu yüzden AC voltaj uygulamalarında kullanılabilirler [9]. Polimer film kapasitörler 50 yıldan uzun bir süredir kullanılmaktadır. Bunların, pyroelektrik ve gömülü kapasitör uygulamaları, elektromekanik güç çeviriciler ve mikrodalga iletişim cihazlarında kullanımı önemlidir. Polimer film kapasitörler düşük camsı geçiş sıcaklığına sahiptir, bu nedenle sıcaklığın 200 °C'yi aştığı uygulamalarda tercih edilmezler [10].

2.3. Dielektrik Sabiti

Dielektrik sabiti, dielektrik malzemelerin harici uygulanmış bir alanın etkisi altında polarize edilmesini ve ayrıca malzemelerin polarizasyonun bir bölümünde elektrik enerjisini depolayabilme yeteneğini yansıtan önemli bir parametredir. Bağlı geçirgenlik (ϵ_r), dielektrik geçirgenliğinin (ϵ) vakum geçirgenliğine ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$) oranı olarak ifade edilir. Alternatif akım (AC) koşulları altında, malzemelerin bağlı geçirgenliği de karmaşık bir değer olarak sunulabilir [5].

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon'_r - i\epsilon''_r \quad 2.7$$

ϵ'_r ve ϵ''_r , sırasıyla bağlı geçirgenliğin gerçek ve sanal kısmıdır. Gerçek kısım, kapasitans hesaplaması için dielektrik geçirgenlik olarak kullanılırken, sanal kısım doğrudan dielektrik kayıpla ilişkilidir. Bağlı geçirgenlik, malzemenin elektrik alan

üzerindeki etkisi olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir deyişle, iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktar olup aynı zamanda zıt yükleri birbirinden ayırabilme gücünün bir ölçüsüdür [11].

2.4. Dielektrik Kayıp

Dielektrik materyallerdeki kayıp tipik olarak, sanal parçanın ve bağlı geçirgenliğin gerçek kısmı olan kayıp teğet ($\tan\delta$) olarak sunulur.

$$\tan\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad 2.8$$

Kalite faktörü (Q), bir yayılma faktörünün karşılığı olan dielektriğin kalitesini temsil etmek için kullanılan başka bir parametredir. İyi bir kapasitör için genellikle çok yüksek bir kalite faktörü istenir. Bir kalite faktörünün denklemi aşağıdaki gibidir [5];

$$Q = \frac{1}{\tan\delta} \quad 2.9$$

Dielektrik kayıp faktörü malzemede elektriksel iletkenlik, dielektrik durulma, dielektrik rezonans gibi lineer olmayan fiziksel mekanizmalar nedeniyle elektrik enerjisinde oluşan kayıpları ifade etmektedir. Bu kayıplar, yüksek gerilimde veya yüksek frekansta bir ısı kaynak gibi davranmaktadır. Bu durum, dielektrik malzemenin daha fazla ısı zorlanmasına neden olmakta ve özelliklerinin değişmesine etki etmektedir. Bu nedenle dielektrik malzemeler seçilirken kayıp faktörünün mümkün olduğu kadar küçük olmasına dikkat edilmelidir [12].

2.5. Dielektrik Bozunma

Dielektrik bozunma, bir kapasitörün bozunmaya yol açmadan karşılaşılabileceği maksimum elektrik alanının bir ölçüsüdür. Bozunma gerilimi, bir malzemenin yalıtım özelliklerini kaybetmeden önce dayanabileceği maksimum voltajdır. Bozunma geriliminden daha yüksek herhangi bir voltajda, cihaz artık bir kapasitör olarak işlev göremez ve gaz dielektrikleri hariç hasar genellikle kalıcıdır. Katı dielektriklerden farklı olarak, akım akışı harici olarak kesintiye uğradığında gaz dielektriklerinin dielektrik dayanımı geri kazanılır [13].

Elektriksel bozunma alanı dielektrik malzemelerin depolanmış enerji yoğunluğunu iyileştirmek için çok önemli rol oynamaktadır. Dielektrik bozunma özellikle, uygulanan bir elektrik alan altında dielektrik malzemelerin yıkıcı bir bozunması olarak tanımlanabilir. Bozunma prosesi, uygulanan bir elektrik alanı altında dielektrik malzemelerin kalınlığı boyunca bir elektrik yolu oluştuğunda meydana gelir. Ardından dielektrik malzemelerin elektron akışı mekanik hasarlara neden olabilir ve enerji depolama kapasitesini sınırlayabilir [14].

2.6. Kompozit Malzemeler

Kompozitler bir ara yüz ile birbirinden ayrılan, iki veya daha fazla kimyasal ve fiziksel olarak birbirinden farklı malzemenin oluşturduğu yapıdır. Bileşenin herhangi birinin tek başına ulaşamayacağı daha kullanışlı yapısal veya fonksiyonel özellikleri elde etmek amacıyla farklı sistemler birleştirilir. Kompozit malzemeler, düşük ağırlık, korozyon direnci ve hızlı montaj gibi avantajlarından dolayı günümüzün vazgeçilmez parçası haline gelmiştir. Havacılık malzemelerinde, tıbbi cihazların üretiminde, elektronik sanayiinde ve uzay araçlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [15].

Kompozitler her bir bileşenin kendine ait özellikleri koruduğu farklı kompozisyonadaki maddelerin birleşimidir. Bu bileşenler gerekli mekanik dayanım veya sertliği oluşturmak için birlikte hareket eder. Matris fazı sürekli karaktere sahip birincil fazdır. Matris fazı genellikle daha sünektir. Dağılım (kuvvetlendirme) fazı süreksiz bir biçimde matris içine gömülüdür. Bu ikincil faz dağılım faz olarak adlandırılır. Dağılım fazı genellikle matristen daha kuvvetlidir bundan dolayı bazen güçlendirici faz olarak adlandırılabilir [16].

2.7. Polimer Matrisli Kompozitler

Polimer esaslı malzemeler nispeten düşük bir dielektrik sabitine sahiptir. Polimerlerin dielektrik sabitini geliştirmek için yeni malzemelerin üretiminin araştırılmasının yanında bir başka yöntem de polimeri yüksek oranda dielektrik sabitine sahip başka bir bileşenle karıştırmaktır [17].

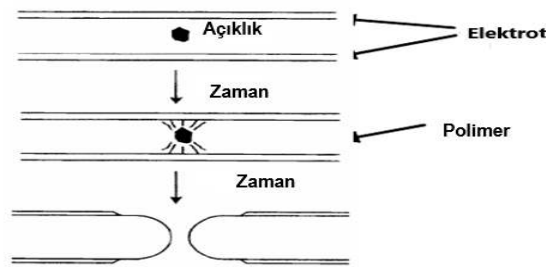
Polimere dolgu maddelerinin eklenmesi, kompozitlerin dielektrik sabitini iyileştirmekle kalmayarak, aynı zamanda kompozitteki arayüz etkisinden dolayı bozunma dayanımını da geliştirmektedir [18].

Yapı malzemesi olarak takviyesiz polimerlerin kullanımı mukavemeti, modülüsü ve darbe dayanımı gibi mekanik özelliklerin düşük olması sebebiyle sınırlayıcı etki yaratmaktadır [19].

Matris olarak kullanılan polimerlerin başlıca avantajları, yüksek aşınma dayanımı, düşük maliyet, kolay işlenebilirlik, kimyasallara karşı direnç ve düşük özgül ağırlıkta olmalarıdır. Diğer bir yandan düşük dayanım, düşük modülüs ve düşük işlem sıcaklıkları kullanımlarını sınırlar [20].

2.8. Dielektrik Polimerler

Kolay işlenebilirliği, ısı dayanımının yüksek olması, esnekliği, yüksek dielektrik geçirgenliği polimer esaslı kompozitleri çekici hale getirmektedir. Polimer bazlı kapasitörlerin diğer dielektrik malzemelerden yapılan kapasitörlere göre bir avantajı, polimer film kapasitörleri yüksek elektrik alandaki uygulamalar için çok güvenilir kılın kendiliğinden iyileşme özelliğidir [6]. Kendiliğinden iyileşme sürecinde polimer içerisinde herhangi bir elektriksel kırılma meydana geldiğinde, depolanmış enerjinin bir kısmı salınır ve kırılma sonlanır. Aynı zamanda polimerin yüzeyinde biriken metal elektrot hızlıca erir ve kırılan taraftan dış tarafa gönderilir. Bu aşamalardan sonra polimer filmde bir kırılmadan kaynaklanan açıklık yerine sadece boyunda küçük bir miktar kısalma olacaktır. Bu özelliği de polimer filmleri elektriksel alan altındaki uygulamalarda kullanım açısından daha cazip hale getirmektedir [21].



Şekil 2.2. Polimerlerde kendini iyileştirme prosesinin sistematik örneklendirilmesi [22]

Kapasitör uygulamaları için çeşitli seramik, polimer ve kullanılan diğer malzemelerin dielektrik özellikleri Çizelge 2.1.'de özetlenmiştir. PVDF'in ferroelektrik özellikleri onu diğer polimerlerden ayıran en büyük özelliğidir. PVDF, Çizelge 2.1.'de

listelenen bu polimerler arasında en yüksek dielektrik sabitine sahiptir dielektrik sabiti diğer polimerlerin yaklaşık 4 katıdır [23].

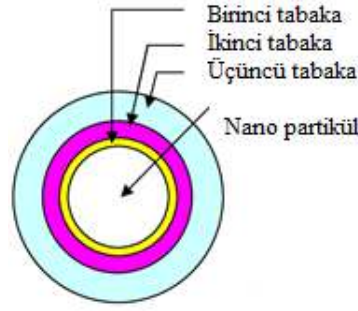
Çizelge 2.1. Dielektrik polimer filmlerin genel karakteristiği

Malzemeler	Dielektrik Sabitleri
BaTiO ₃	1,700
PbNb ₂ O ₆	225
SiO ₂	3,9
Al ₂ O ₃	9
TiO ₂	80
SrTiO ₃	2,000
ZrO ₂	25
Florlanmamış aromatik polimidler	3,2-3,6
Florlanmış poliimid	2,6-2,8
Poli (fenil kinoksalin)	2,8
Poli (arilen eter)	2,9
Perfloro siklo butan polieter	2,4
Poli naftalin	2,2
Poli (tetra fluoro etilen)	1,9
Poli sitren	2,6
Poli (vinilidin florür)	~10-12

2.9. Enerji Depolama İçin Kullanılan Polimer Bazlı Kompozitler

Polimerler, dielektrik bozunma dayanımı ve istenilen birçok özelliği bir arada barındırır da düşük dielektrik geçirgenliklerine sahip olmaları enerji depo yoğunluğunun sınırlandırılmasına neden olabilir. Geçirgenliklerini iyileştirmek için en etkili yaklaşımlardan biri, polimerlerin yüksek geçirgenlikli seramiklerle birlikte kullanılmasıdır [24].

İnorganik dolgu maddeleri ile polimer matrisi arasındaki ara yüzün üç farklı bölgeye ayrılabilceğini ileri sürülmüştür [25]. Bağlanmış (birinci tabaka), bir bağlayıcı tabaka (ikinci tabaka) ve bir gevşek tabaka (üçüncü tabaka) Şekil 2.3.'de gösterilmektedir. Birinci tabaka, polimer zincirlerinin, kimyasal etkileşimler veya bağlama ajanları yoluyla dolgu maddelerinin yüzeyi ile yakın temasını temsil eder.



Şekil 2.3. Polimer nanokompozit dielektrikler için çok çekirdekli model [25]

İkinci tabaka, ara yüzey bölgesine benzemektedir, bu da bazı polar fonksiyonel gruplardan iki kutuplu hareketin dağıtılmasıyla geçirgenlikteki azalmaya katkıda bulunmaktadır. Birinci tabaka, polimer zincirlerinin, kimyasal etkileşimler veya bağlama ajanları yardımıyla dolgu maddelerinin yüzeyi ile yakın temasını temsil eder. Son olarak, üçüncü tabaka, polimer zincirinin dolgu maddelerinin yüzeyiyle doğrudan ilişkili olduğu ve serbest hacime ve kompozitlerde dielektrik geçirgenlikte bir azalmaya neden olduğu bölgedir. Bu nedenle, birinci tabakaya kıyasla ikinci ve üçüncü tabakaların, polimer nanokompozitlerin dielektrik özelliklerini belirlemede daha etkili olduğu düşünülmektedir [26].

2.10. Polarizasyon

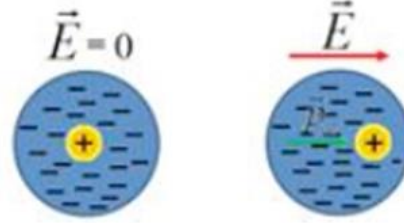
Polarizasyon, elektrik alan etkisiyle malzemedeki yüklerin tekrar düzenlenmesi ile ortaya çıkan vektörel bir büyüklüktür. Bu yükler, tekrar düzenlenme esnasında dahil oldukları mekanizmanın imkân verdiği ölçüde hareket ederek birbirlerinden uzaklaşırlar.

$$P = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 E \quad 2.10$$

Burada P ; dielektriklerin polarizasyonu, E ; uygulanan bir elektrik alanı, ϵ_r ; bağlı geçirgenlik, ϵ_0 ; vakum geçirgenliğini ifade etmektedir. Tipik olarak, polarizasyon dört kategoriye ayrılabilir: elektronik, iyonik, moleküler ve ara yüzey polarizasyonlardır [5].

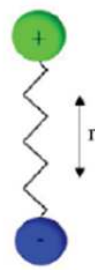
Elektronik polarizasyon, (Şekil 2.4.) nötr atomda artı yükler çekirdekte, eksi yüklü elektronlar ise çekirdek etrafındadır. Elektrik alan uygulanan malzemelerde elektronlar zıt yönde hareket ederler. Elektrik alan uygulanmış elektronların ve çekirdeğin zıt yönde

hareket etmesi ve iki yük merkezinin birbirini çekmesi sonucu dengeye ulaşılmasıyla ortaya çıkan moment elektronik polarizasyon olarak bilinmektedir.



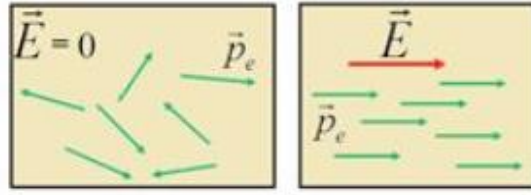
Şekil 2.4. Elektronik polarizasyon[5]

İyonik Polarizasyon (Şekil 2.5.); elektrik alan uygulanmış iyonik malzemelerin, iyonlar arasındaki bağları deforme olur ve malzeme içerisindeki yükler anlık olarak yeniden düzene girer. Şekil 2.5.'de gösterildiği gibi uygulanan alanın yönüne bağlı dipoller polarizasyona neden olur [27].



Şekil 2.5. İyonik polarizasyon [5]

Moleküler polarizasyon; bazı malzemelerin yapılarında kalıcı dipollere sahip olmasından dolayı malzemeye elektrik alan uygulandığında uygulanan elektrik alan doğrultusunda hareket ederler. Uygulanan elektrik alan kaldırıldığında dipoller yönlenmiş şekilde kalarak polarizasyona neden olurlar. Kalıcı dipoller su ve asimetrik birimler içeren organik polimerler gibi asimetrik moleküllerde bulunmaktadır [25]. Simetri merkezi içermeyen bazı seramik yapılar da dipol olarak davranır. Bu tür polarizasyon, yapılarında doğal dipoller içeren malzemelerde ve yapılarında kusurlar içeren kristalin seramik malzemelerde de meydana gelir [28].



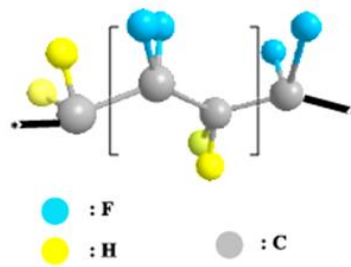
Şekil 2.6. Moleküler polarizasyon [5]

Son olarak, ara yüzey polarizasyonu genellikle malzemelerin içindeki iki bölge arasındaki bir arayüzde yük birikimi nedeniyle gerçekleşir. Elektronlar, delikler, iyonik türler veya kirlilik iyonları dahil olmak üzere çeşitli yüklerin, ara yüzey polarizasyonuna katıldığı düşünülmektedir. 10^{-2} - 10^4 Hz civarında düşük frekans aralığında görünen en yavaş polarizasyon mekanizmasıdır.

2.11. Polivinilidin florür (PVDF)

İlk olarak Kawai tarafından keşfedilen piezoelektrik polimer polivinilidin florür (PVDF), çok çeşitli askeri, endüstriyel ve biyomedikal alanda ve sensör geliştirme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [29].

Polivinilidin florür (PVDF), vinilidin florürün polimerizasyonu ile, $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ monomerinden meydana gelir. Termoplastik ve yarı kristal yapıya sahip PVDF homopolimeri emülsiyon ve süspansiyon gibi iki yöntemle sentezlenir. PVDF homopolimerleri %59 oranında flor içerirler ve atomlar arasındaki bağlar oldukça elektronegatifdir.



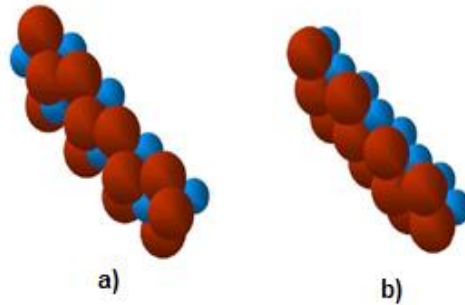
Şekil 2.7. Polivinilidin florürün tekrar eden monomer yapısı [30]

Floropolimerler arasında PVDF; zincir konformasyonuna, kristal yapısına ve zincir kusurlarına bağlı olarak dikkate değer fiziksel ve elektriksel karakteristik davranış

sergiler. Örneğin, PVDF, birçok farklı çözücüye, asit ve hidrokarbona karşı yüksek dayanıma sahiptir [3].

PVDF'in erime sıcaklığı kristal yapısına göre değişmekle beraber 170-190 °C civarındadır. Camsı geçiş sıcaklığının -35 °C ve -40 °C arasında olması amorf fazın atmosfer koşullarında kauçuk yapısında olduğunu göstermektedir. Elektronegatif florun elektropozitif hidrojene işaret eden bir net dipol momentine sahip olan bu yapı, polimer zincirine neredeyse normal bir net dipol momentini oluşturur [30].

PVDF, %50- %70 oranında kristal yapıdadır ve bunlar α , β , γ , δ olarak bilinen kristal yapılardır fakat γ ve δ fazları yaygın değildir. Bu kristal yapılar, florun hidrojene göre çok az değişiklik gösteren van der Waals açısından kaynaklanmaktadır [30]. α fazı en düşük enerji konformasyonudur ve polar olmayan formdur. Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi, α fazı daha homojen olup, yapının doğada stabil olmasını ve karışık pozitif ve negatif yükler nedeniyle polarize olmamasını sağlar. Bu nedenle-polimorfunu arttırmak için α fazının mekanik olarak gerilmesi kutup çözücülerden döküm, erime noktasının altında hızlı ısı tavlama gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Genel olarak harici bir elektrik alanı uygulamak, tüm dipolleri makroskopik olarak aynı yöne yönlendirmek için gereklidir. Bununla birlikte, polar β fazı çarpık, düzlemsel zik zak, tüm-trans konformasyon sergiler ve elektriksel iletim özelliğinden dolayı önemli bir yere sahiptir. Son derece polar olan β -fazı mükemmel ferroelektrik aktivite gösterir. Aynı yöne işaret eden dipolleri ile paketlenmiş iki all-trans zincirinden oluşan bir birim hücreli PVDF'nin β -polimorfu oldukça kutupsaldır. Bu kristalin formu çoğu termodinamik açıdan stabil olmasına rağmen, kinetik olarak avantajlı α fazı genellikle eriyikten kristalizasyon yoluyla oluşur.



Şekil 2.8. a) α fazı ve b) β fazı [30]

PVDF' in beta fazı net dipol momentine ve polarizasyon prosesi sonrası en iyi piezoelektrik katsayısına sahiptir. β fazı, ardışık CF₂ grupları, flor atomlarını barındırmak için düzlem zikzak konformasyonundan 7 °'lik zıt yönlerde saptırılmalıdır [31].

2.12. PVDF'in Özellikleri

PVDF, yüksek termal stabilitesi ve mükemmel mekanik, ayrışma, kimyasal ve işleme özellikleri nedeniyle birçok uygulamada kullanılan bir floropolimeridir. PVDF'in yüksek termal stabilitesi, zincire yerleştirilen flor atomlarının yüksek elektronegatifliğine ve C – F bağlarının yüksek bağ ayrışma enerjisine bağlanır. PVDF, öncelikle hidrojen florür elde etmek için termal bozunma geçirir. Polimerin çapraz bağlanması ve karbon çift bağlarının oluşumu gibi diğer kimyasal reaksiyonlar sırasında ortaya çıkabilir [32]. PVDF, aynı basınç girişi için piezoseramiklerden 10-25 kat daha yüksek voltajlar üretebilir. PVDF polimerleri kimyasallara karşı oldukça dayanıklıdır. Neme, çoğu kimyasal maddeye, oksidantlara ve yoğun ultraviyole ve nükleer radyasyona direnebilirler [31]. PVDF'in temel bazı özellikleri aşağıda listelenmiştir;

- ✓ Çoğu çözücü ve sert kimyasal maddelere karşı mükemmel kimyasal direnç
- ✓ Mükemmel mekanik mukavemet ve sağlamlık
- ✓ Yüksek aşınma direnci
- ✓ Yüksek sıcaklık kapasiteleri: 150°C' ye kadar sürekli kullanım
- ✓ Mükemmel yaşlanma direnci
- ✓ Yüksek saflık
- ✓ UV ve nükleer radyasyonlara karşı direnç
- ✓ Mükemmel özgün tutuşma dayanımı
- ✓ Ekstrüzyon ve kalıplama gibi standart metodlar ile eriyik halde kolay işleme
- ✓ Sert ve esnek çeşitlerin mevcut olması [33].

2.13. PVDF'in Kullanım Alanları

Yüksek aşınma direnci için polivinilidin florür gibi yarı iletken polimerlerden faydalanılır. Bakteri ve biyofilm oluşumuna karşı dirençli olduğundan ilaç ve gıda endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır [29]. Uygulamalar arasında su arıtma, membran damıtma, gaz ayrıştırma, kirletici maddelerin uzaklaştırılması, biyoetanol geri kazanımı, kompozit membranların hazırlanması gibi kullanım alanları mevcuttur. Kabloların kaplanması, yağ ve gaz ayrıştırmada PVDF'den faydalanılır. Medikal saflaştırma

uygulamalarında, yiyecek ve içeceklerin filtrasyonunda PVDF membranlar geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Lityum iyon bataryalarında iyonik iletken malzeme olarak ve PVC, poliamit gibi malzemelerin UV ve diğer çevre koşullarına karşı korunmasında kaplama malzemesi olarak kullanılırlar. PVDF piezo elektrik özelliği (mekanik etkiye maruz kaldığında akım oluşturmaya veya akım etkisi ile mekanik değişim göstermesi) sayesinde sensör yapımında kullanılmaktadır [29].

2.14. Piezoelektrik Seramik Malzemeler

Genel olarak piezoelektrik malzemeler; doğal piezoelektrik malzemeler (kuvars vb.), piezoelektrik seramik malzemeler (kurşun-zirkonat-titanat, baryum titanat, kurşun titanat, vb.), polimer piezoelektrik malzemeler (naylon, vinilidin florür, triflor etilen, tetraflor etilen vb.) ve kompozit piezoelektrik malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Piezoelektrik seramik malzemeler baryum titanat (BaTiO_3 ; BT) ve kurşun zirkonat titanat (PbZrTiO_3 ; PZT) endüstriyel olarak uygulama alanı bulmuş en önemli ve en eski seramik malzemeler olarak bilinir. Kurşun zirkonat titanat, baryum titanata kıyasla daha üstün piezoelektrik özelliklere sahip olmasıyla hem büyük boyutta seramik hem de ince film seramik formunda elektronik endüstrisi için önemli bir yere sahiptir. Piezoelektrik malzemeler, doğal piezoelektrik malzemelere göre fiziksel, kimyasal, mekanik ve piezoelektrik özellikleri açısından daha kullanışlı oldukları gibi kimyasal olarak da daha kararlıdır. Ayrıca neme ve atmosferik koşullara karşı da daha dayanıklıdır. Özel uygulamalara kolaylıkla adapte edilebilirler, karmaşık geometri veya büyük hacim gerektiren uygulamalar için kolay ve ucuz üretim olanağı sağlarlar [33].

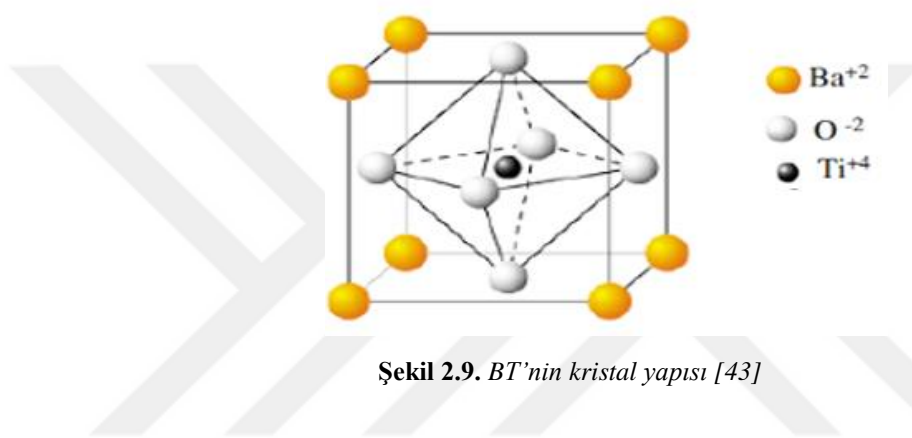
Seramiklerin özellikle de polimerik malzemeler için dolgu maddesi olarak kullanımı üzerine bir dizi çalışma yapılmıştır. Seramiklerin kullanılma amaçları, polimer matrislerin dielektrik özelliklerini güçlendirmek veya geliştirmektir. Özellikle, baryum titanat ferroelektrik özellikleri ve kurşun içermemesi nedeni ile (kurşun titanyum zirkonat ile kıyaslanınca) çevre dostu olmasından dolayı elektronik endüstrisinin vazgeçilmez bir malzemesi olmuştur [34].

2.15. Baryum Titanat (BT)

Erime sıcaklığı $1618\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan BaTiO_3 , $120\text{-}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik bir kritik sıcaklığa (T_c) ve ideal bir küp olan perovskit yapısına sahiptir. Perovskit kübik yapı, üstte sabittir, ancak

1460 °C civarında altıgen bir yapıya dönüşür. Kübik yapı, T_c (Kristallenme sıcaklığı) ile 0 °C arasındaki sıcaklıklara soğuma sırasında tetragonal bir yapıya dönüşür [35].

Baryum titanat toz ya da kristal halde bulunabilir. Katı baryum titanatın yapısı sıcaklık ile değişim gösterebilir. Düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru beş farklı fazda bulunabilir; rhombedral, ortorombik, tetragonal, kübik ve altıgen. Şekil 2.9.'da baryum titanatın kübik yapısı gösterilmektedir. Küpün köşelerinde Ba^{+2} katyonları, O^{-2} anyonları küpün yüzey merkezlerinde, Ti^{+4} atomları ise küp merkezinde bulunmaktadır [36].



Çeşitli elektro seramik uygulamalarında kullanılan baryum titanat; %58,9 baryum, %20,5 oranında titanyum ve %20,6 oranında oksijen elementinden oluşmaktadır [36].

BT'nin sentezlenmesi için sol-jel, katı hal reaksiyonu, hidrotermal gibi bir dizi yöntem kullanılmaktadır [37]. Katı hal reaksiyon yönteminden farklı olarak, hidrotermal yöntem, tek bir işlem adımıyla $BaTiO_3$ 'ün üretimini sağlar ve özel ekipman gerektirmez [38]. Sol-jel ve hidrotermal yöntemle aynı kristal boyunun elde edileceği diğer yandan hidrotermal yöntem ile üretilen tozların elektriksel özellikleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, dielektrik sabitinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [39].

Baryum titanat, elektrikli ısıtma sistemlerinde, sensör uygulamalarında, askeri uygulamalarda, kendi kendini kontrol edebilen elektrikli ısıtma sistemlerinde, radyo ve televizyon devrelerinde, yüksek kapasitansa sahip kapasitörler, pikaplarda kullanılan aktif elemanlar, otomatik gaz pedalları ve ultrasonik jeneratörler gibi geniş kullanım alanlarına sahiptir [40].

2.16. Baryum Titanat ve PVDF ile Yapılan Çalışmalar

2016 yılında Zhang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, PVDF'in dielektrik geçirgenliğinin arttırmak için BT yüzeyine manyetik demir oksit (Fe_3O_4) nano partikülleri yerleştirilerek BT- Fe_3O_4 /PVDF kompozitleri kimyasal çöktürme yöntemiyle elde edilmiştir. Dolgular PVDF matrisiyle 180 °C'de karıştırılıp 180 °C ve 15 MPa'da yaklaşık 200 µm kalınlığında ve 4 cm çapında BT- Fe_3O_4 /PVDF kompozitleri elde etmek için preslenmiştir. Manyetik alan altında kompozitlerin BT- Fe_3O_4 konsantrasyonunun hangi derişiminde en büyük dielektrik geçirgenliği sergilediği gözlenmiştir. 60 °C'de 30 dakika boyunca manyetik alan işlemine tabi tutulan kompozitler, BT- Fe_3O_4 konsantrasyonunu yaklaşık %33 olduğunda en büyük dielektrik geçirgenliğe (100 Hz'de 385) sahip olmuştur. Seri-paralel model, BT- Fe_3O_4 / PVDF kompozitlerinin geliştirilmiş dielektrik geçirgenliğinin, BT- Fe_3O_4 hibrid parçacıkların ultra yüksek geçirgenliğinden kaynaklandığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte, BT- Fe_3O_4 /PVDF kompozitlerinin geliştirilmiş dielektrik özelliklerinin, dış manyetik alan tarafından indüklenen ara yüzey polarizasyonundan kaynaklandığını gösteren süzme teorisi ile aynı fikirde olduğunu göstermişlerdir [41].

Luo ve arkadaşlarının (2013) yaptığı çalışmada yüksek dielektrik sabit, düşük iletkenlik ve dielektrik kaybı elde etmek için BaTiO_3 -Ag dolgusu kullanılmıştır. BT-Ag hibrid parçacıkları, gümüş nitrat ve etilen glikol arasındaki bir redoks reaksiyonuyla sentezlenmiştir. AgNO_3 etilen glikolde çözündürölüp üzerine BaTiO_3 eklenip manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Son olarak çözelti etanol çözeltisiyle yıkanıp santrifüjlendikten sonra BT-Ag partikülleri oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Ag'nın BT 'ye tutunması, PVDF matrisindeki Ag partikülleri arasındaki sürekli temasını etkili bir şekilde önlemiş ve kompozitte iletken yolun oluşumunu engellemiştir. [42].

Zhang ve arkadaşlarının (2015) yaptıkları çalışmada yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip polimer kompozit, ortalama 500 nm ve 1µm çapındaki SiC (silisyum karbür) PVDF'e katılarak elde edilmiştir. BT/SiC/PVDF dolgusu çözelti dökme ve ardından sıcak presleme yöntemiyle hazırlanmıştır. SiC/PVDF için %5-10-15-20 oranlarında kompozitler oluşturulmuştur. Fakat iki fazın yüksek elektrik kayıpları nedeniyle baryum titanat eklenip üçlü faz oluşturulmuştur. Karıştırıldıktan sonra çözelti cam petriye dökölüp 30-50 µm kalınlığında filmler elde edilmiştir. Dielektrik ve elektriksel özelliklerini ölçmek için 30-50 tabaka yığın haline getirilmiş ve 200 °C ve 10 MPa'da

preslenmiştir. Her iki yanı gümüş elektrot ile boyanıp karakteristik özellikleri incelenmiştir [43].

2016 yılında Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ortalama 100 nm çapında BT@SiO₂ (çekirdek@kabuk) dolguları sol-gel yöntemiyle hazırlanılmıştır. SiO₂, kabuk kalınlığının değişen BT ve TEOS (tetraetilortosilikat) miktarlarıyla değiştiği gözlemlenmiştir. PVDF esaslı BT ve BT@SiO₂ ile güçlendirilmiş filmler çözelti dökme yöntemiyle hazırlanılmıştır. Özellikle 4 nm kalınlığındaki SiO₂ içeren BT@SiO₂/PVDF 145 kV/mm elektrik alan altında 1.08 J/cm³ en yüksek serbest enerji yoğunluğuna ulaştığı gözlemlenmiştir. SiO₂ kabuk kalınlığının kompozitin dielektrik ve elektriksel özelliklerine olan etkisi araştırılmış ve artan kabuk kalınlığıyla beraber dielektrik geçirgenliğin, kaybın ve AC iletkenliğinin ara yüzey polarizasyonu ve yük taşıyıcı iletiminin azalması nedeniyle azaldığı görülmüştür. Kırılma mukavemetindeki artış, esasen, gelişmiş ara yüzey yapışmasının ve aktarım taşıyıcı iletme sürecinin engellenmesinin kombine etkilerinin sonucudur. BT@SiO₂/PVDF, BT/PVDF ile karşılaştırıldığında kırılma dayanımında ve yayınımda, enerji yoğunluğunda önemli bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle kabuk kalınlığı 6 nm olan SiO₂'nin kırılma mukavemeti 157,8 kV/mm'ye ulaşmıştır ve BT/PVDF'den %47,39 daha yüksek olduğu belirlenmiştir [44].

2016 yılında Suematsu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada BT nanopartikülleri ve siyanoetil pullulan (CEP)/epoksi kullanılarak hazırlanan yüksek performanslı dielektrik ince film mürekkeplerin malzeme tasarımını araştırmışlardır. BT/CEP kompozit ince filmin dielektrik sabiti, BT ince film ve BT/epoksi kompozit ince filmin dielektrik sabitinden daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, CEP' nin dielektrik sabitinin daha yüksek olmasıdır. Ayrıca, BT/epoksi kompozit ince filmlerin frekans değişimlerine direnci, BT/CEP kompozit ince filmlerinkinden açıkça daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Polimer bileşenin dielektrik sabitinin performansını büyük ölçüde etkilediği görülmüştür. Bu sonuçlar, ince film kapasitörlerinin geliştirilmesi ve dielektrik kompozit mürekkebin tasarlanması için önemli bir yöntem olarak sunulmuştur [45].

2011 yılında Liang ve çalışma arkadaşları, Ag nano partikülleri yüzeyinde kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak yalıtkan SiO₂ tabakası oluşturmak için tetraetil ortosilikat (TEOS) ile modifiye etmişlerdir. Ag@SiO₂/BT/PVDF kompozit hazırlamak için Ag@SiO₂ nanopartikülleri BT/PVDF matrisine eklenmiştir ve kompozitin dielektrik davranışı incelenmiştir. Sonuçlar, SiO₂ tabakasının bir sonucu olarak kompozitte tipik

“iletken/polimer” sızma etkisinin gözlenmediğini göstermiştir; bu durum Ag parçacıklarının birbiriyle doğrudan temas etmesini engelleyerek, elektronların iç alandaki hareketini kısıtlamıştır. 100 Hz’de yüksek dielektrik sabiti (723) ve nispeten düşük bir kayıp 0,82 sırasıyla hacimce %40 Ag@SiO₂ ve hacimce %20 BT içeren kompozitlerde elde edilmiştir. [46].

2016 yılında Long ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, farklı kütle oranlarına sahip poli(vinilidin florür) (PVDF) ve poli(arilenethernitril) (PEN) polimer alaşımları çözelti dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen polimer alaşımlarının morfolojik, termal, dielektrik, mekanik ve reolojik özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. PEN'in eklenmesiyle, kompozitlerin kristallenitesi açıkça azalmıştır, dielektrik özellikleri erime sıcaklığından önce stabil olmuştur. PEN içeriği ağırlıkça %7'ye yükseldiğinde hem gerilme mukavemeti hem de elastik modulus, sırasıyla PVDF ile karşılaştırıldığında %24 ve %31'lik bir artışla maksimum değerlere (35,1 MPa ve 1545,3 MPa) ulaşmıştır [47].

2018 yılında Bi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 10 nm'den küçük olan BT@SiO₂ yapıları ekleyerek polimer kompozitler oluşturmuşlardır. BT@SiO₂/PVDF nanokompozitin 420 kV/mm'de $U_{max} = 11,5 \text{ J/cm}^3$ ile olağanüstü enerji depolama performansı gösterdiğini bildirmişlerdir. Deneysel sonuçlar ultra ince nano yapıların, dielektrik nanokompozitin enerji yoğunluğunun artırılmasındaki üstünlüğünü doğrulayarak, yüksek enerji yoğunluklu kompozitlerin tasarımı için yeni bir teknolojik yol sağlayacağı sonucuna varmışlardır [48].

2017 yılında Wang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, çekirdek@kabuk yapılı baryum titanat@silikon dioksit (BT@SiO₂) içeren poliimid bazlı (PI) nanokompozit filmler çözelti döküm yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. BT@SiO₂/PI nanokompozit filmlerde, dielektrik geçirgenliğin ve bozulma mukavemetinin önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. SiO₂ kabuk katmanlarının BT ve PI' nin dielektrik geçirgenliği arasındaki uyumsuzluğu azaltabildiğini göstermişlerdir. Sonuç olarak, hacimce %3 BT@SiO₂ eklenmiş PI nanokompozit filmin 346 kV/mm alanı altında maksimum 2.31 J cm^{-3} enerji yoğunluğu sergilediğini belirtmişlerdir. Termogravimetrik analiz sonuçları, BT@SiO₂/PI nanokompozit filmlerin 500 °C 'nin altında iyi bir termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir [49].

2010 yılında Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ikili polivinilidin florür/ baryum titanat (PVDF/BT) ve bunun nanografiti (GN) katkılı üçlü nanokompozitler, basit bir çözelti döküm işlemi ve ardından sıkıştırma ile preslenerek üretilmiştir. Bu tür

hibritlerin geniş bir frekans aralığında dielektrik davranışı incelenmiştir. Sızıntı eşiğine yakın içerikli GN ilavelerinin PVDF/BT nanokompozitlerin dielektrik geçirgenliğini arttırmada çok etkili olduğu bulunmuştur. Bu bağlamda, üçlü PVDF/BT/GN hibritlerinin elektriksel davranışları incelenmiştir. Ayrıca hem dielektrik sabiti hem de hibritlerin elektrik iletkenliğinin kuvvetli bir şekilde frekans ve sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur [50].

2.17. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

2.17.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektroskopisi (FTIR)

FTIR, ışığın infrared yoğunluğuna karşılık dalga sayısını matematiksel Fourier dönüşümü yöntemiyle ölçen kimyasal analitik bir yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinde 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasında kızıl ötesi bölge bulunmaktadır. Üç ana bölgeden oluşur; yakın dalga boyu (NIR; $4000\sim14000\text{ cm}^{-1}$), orta dalga boyu (MIR; $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boyu (FIR; $4\sim400\text{ cm}^{-1}$) [51]. Hücre duvarı bileşenleri, proteinler ve nükleik asitler gibi bakteri hücrelerinin toplam bileşenleri MIR bölgesindeki bantlarla belirlenebilir [52]. Kimyasal açıdan belirgin, tekrar edilebilir biyokimyasal parmak izlerini oluşturan organik bileşenlerin tanınmasını sağlayan MIR spektroskopisidir [53]. Fonksiyonel gruplar bölgesi, bir organik madde için ışık dizisinde $3600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Parmak izi bölgesi olarak adlandırılan ikinci bölge $1200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Molekül içerisindeki bileşim ve küçük yapısal değişiklikleri incelemek amacıyla bu bölge kullanılır [54]. Molekül yapısı, bileşiminde oluşan küçük değişiklikler, bu bölgede yer alan absorpsiyon piklerinin büyük miktarda yer değiştirmesine sebep olur. Bu sebeple, bu bölge içinde çakışan iki ışık dizisi, bu iki ışık dizisinin aynı maddeye ait olduğunun bir göstergesidir. Bu aralık veya bölge içerisinde tek bağların büyük bir çoğunluğu absorpsiyon bandı verir. Bölgedeki titreşim frekansları bu bölgenin fazlaca dar olması sebebiyle enerjileri birbirine çok yakın olduğundan birbirlerini fazlaca etkiler [55].

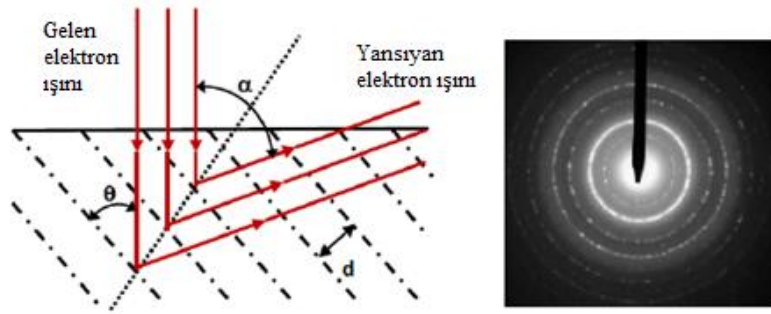
2.17.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

X-ışını difraksiyonu (XRD), kristal yapıya sahip katıların karakterizasyonu ve bunların yapılarının belirlenmesi, atomların kristal halde nasıl bir araya geldiği ve birim hücrenin boyutu ve şekli vs. için kullanılan rutin bir tekniktir. X-ışınının görünür ışıktan

farkı kısa dalga boyuna ve yüksek enerjiye sahip olmasıdır. X-ışınlarının kristal yapıdaki atomların tekrarlayan düzlemlerinden difraksiyonunun genişletilmiş bir görüntüsü Şekil 2.10.'da gösterilmiştir. Kristal yapı, üç boyutlu uzayda en küçük yapı biriminin kendini tekrar etmesi ile oluşur. Atom ya da molekül grupları malzemeye özgü olacak şekilde geometrik bir düzen içinde bir araya gelirler. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır. Bragg kanun en basit şekilde aşağıdaki eşitlik ile formüle edilir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2.11$$

n kırınım sayısı, λ dalga boyunu, θ gelen ışını yüzey ile yaptığı açı ve d düzlem arası mesafeyi göstermektedir [56].



Şekil 2.10. XRD ışının kırınımı[56]

2.17.3. Zeta potansiyeli

Zeta potansiyeli, partiküllerin yüzey yük potansiyelinin itme ve çekme değerinin bir ölçümüdür. Çift iyon tabakası teorisine göre, partiküllerin yüzeyindeki yük potansiyeli, polar ortamdaki yüzeye yakın iyonların dağılımını etkiler. Negatif yüklü partiküllerin etrafında oluşan iki bölgeden biri Stern tabakası olarak adlandırılır ve partikül yüzeyine yakın bir şekilde tutunmuş yüksek derişimde zıt iyonlardan oluşur. Stern tabakası ve dağınık tabaka arasındaki ara yüzey, kayma yüzeyi ve kayma yüzeyindeki potansiyel, zeta (ξ) potansiyeli olarak bilinir. Zeta potansiyeli, parçacıkların dağılımı ve yüzey özellikleri üzerindeki yüzey kaplama etkisini kontrol etmek için ölçülür. Zeta potansiyelinin rolü, parçacıkların arasındaki itici etkileşimi belirleyerek süspansiyonu kararlı bir hale getirmek, parçacığın yönelimini ve hareket hızını ve

birikmenin yoğunluğunu belirlemektir. Bir sistemin kararlılığı süspansiyon içindeki parçacıkların etkileşimine bağlıdır; bu etkileşime elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri etki eder. Ayrıca birikmenin gerçekleşmesi esnasında parçacıklar birbirleriyle artan çekim kuvvetleri ile yakınlaşırlar. Eğer parçacıkların yüzey yüklenmesi düşük ise parçacıklar arasındaki göreceli mesafe büyük olsa bile topaklaşırlar; bu durum poroz, süngersi bir yapı oluşumuna neden olur [57]. Yüklü partiküller, elektrik alan içinde zeta potansiyelinden dolayı hızlı hareket ederler. Partiküllerin seyreltik bir çözeltide elektroforetik hareketliliğinin ölçülmesiyle zeta potansiyeli ölçülmüş olur. Ancak bu yöntemin bazı kusurları mevcuttur; uzun sürmesi ve ölçüm sırasında çökme olması halinde ölçümler hatalı olur. Zeta potansiyeli ayrıca içinde bulunduğu sıvının pH değerinden etkilenmektedir. Düşük pH değerleri için zeta potansiyeli pozitif, yüksek pH değerleri için ise negatiftir [58]. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, izoelektrik nokta (pH_{iep}) olarak tanımlanır [59].

2.17.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak ölçüm yapan karakterizasyon cihazıdır. Bir diğer deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelelerde malzemenin kristallografik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir. Yüksek ayırma gücü, aynı anda kırınım ve görüntü bilgilerinin alınabilmesi gibi üstünlüklerine rağmen, bu tekniğin de belli sınırlamaları vardır. Biyolojik ve polimerik özelliklere sahip malzemelerde öne çıkan ışın hasarı etkisi numune özelliklerinin değişmesine etki etmektedir. Numune hazırlama kısmında ise elektron mikroskobunda incelenecek numunenin kesinlikle katı olması en büyük kısıtlamaya sahiptir. Ayrıca numunenin, 3 mm çapında, 100 mm'den daha ince ve elektron geçirgenliğine sahip bir disk olarak hazırlanma zorunluluğu sorun yaratabilir. TEM'de görüntü ve kırınım bilgisini elde etmenin temel prensibi, ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek ve numuneden doğrudan geçen kırınım uğramamış ışınları (TB) ve numunenin belirli düzlemlerinden Bragg şartlarına uygun açılarda kırınım uğramış (DB) ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır [60].

2.17.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bir elektron demetinin örnek üzerine düşürülerek, örneğin taranması sonucu mikroskopik görüntü elde etmemizi sağlayan bir yöntemdir. SEM'in diğer mikroskoplardan farkı görüntü elde etmek için ışık yerine elektronları kullanmasıdır. Elektron demetini nanometre boyutlarında odaklamak mümkün olduğundan, bu yöntemde elde edilen görüntülerin çözünürlükleri oldukça detaylıdır. Analiz edilecek örneğin iletken olması ve sıvı halde bulunmaması SEM için istenen bir durumdur. Üzerinden akım geçirilen tungsten filament ısıtılmasıyla yeterli enerjiye sahip olan elektronlar filamentin ucundan salınır. Salınan elektronlar örnek ile aralarında bulunan potansiyel farktan ötürü ivmelenirler ve elektromanyetik lensler yardımıyla da örnek üzerine odaklanılır. Elektronların örnek ile çarpışması sonucu geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları ve X-ışınları oluşur. Geri saçılan elektronlar, örnek üzerine gönderilen elektronların, örnekteki atomların çekirdekleri arasındaki elastik çarpışmadan dolayı oluşur. İncelenen örneğin atom numarası büyüdükçe geri saçılan elektron sayısı da artar. Atom numarası ve topografya ile ilgili bilgiler geri saçılan elektronların detektörle algılanmasıyla elde edilir. İkincil elektronlar, örnek üzerine gönderilen elektronların, örneğin iletken bandındaki zayıf bağlı elektronlarla veya valans elektronlarıyla elastik olmayan çarpışmadan dolayı oluşur. İkincil elektronların detektörle algılanması sonucu topografya ile ilgili bilgi elde edilir ve görüntünün üç boyutlu olarak elde edilmesi sağlanır [61].

2.17.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) en bilinen termal analiz tekniğidir. DSC terimi lineer sıcaklık artışının, numune üzerinden kantitatif kalorimetrik bilgilerinin elde edilebilirliğini sağlar. ASTM E473 standardına göre DSC örnek madde ve referanstaki ısı akış hızının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemdir. Bu süreçte örnek numune de kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur. DSC tekniğinin başlıca uygulama alanları polimer ve eczacılığa ait alanlardır, fakat aynı zamanda organik ve inorganik kimya da DSC kullanılabilir. DSC uygulamaları arasında camsı geçiş sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığındaki ısı kapasitesi değişimi, erime ve kristallenme sıcaklıkları, reaksiyon ısısı gibi değerler belirlenebilir. Ayrıca kürlenme, termal ve termo oksidatif bozunma gibi kimyasal reaksiyonların kinetik değerlendirilmesi de mümkündür. Aynı zamanda polimer kristalizasyon kinetiği de değerlendirilebilir. DSC tekniği ile polimer

numunelerin kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) ölçülebilmektedir. Ayrıca polimer malzemelerdeki kristallinite hesaplanabilmektedir [62].

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f} * \frac{1}{w} * 100 \quad 2.12$$

Burada X_c , kristallenme derecesi, ΔH_m değeri numunenin erime entalpisi, ΔH_f 100% kristalin PVDF'nin entalpisi olup 62 J/g kabul edilmektedir. w ise PVDF'nin kütle fraksiyonudur.

2.17.7. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal Gravimetrik Analiz (TGA), bir polimerin kütlesinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Ticari TGA için sıcaklık aralığı tipik olarak ortam sıcaklığından 1000 °C veya daha yüksek sıcaklıklara kadardır ve bu sıcaklık polimer uygulamalarında üst limit için yeterlidir. Denge halinde bir uçtan bir uca akan süpürücü gaz (nitrojen, argon, helyum gibi) inert bir atmosfer oluşturabilir. Polimerlerle birlikte bir indirgeme atmosferi nadiren gereklidir. Süpürücü gaz için nem içeriği değişebilir. Bozunma öncesi düşük ısıtma hızlarında oksidasyon atmosferinde kütle artışı gözlemlenebilmesine rağmen, polimerler genellikle kütle kaybı gösterir. Kütle kaybı, genellikle ortam sıcaklığı ile 300 °C arasında buharlaşan çözücüler, düşük moleküler kütleli katkı maddeleri, oligomerler veya absorblanan nem gibi uçucu bileşenler olarak kategorize edilebilir. Su ve formaldehit gibi reaksiyon ürünleri genellikle 100 °C ve 250 °C arasında belirlenir. Uçucu bozunma ürünlerinin oluşumu genellikle 200 °C üzerinde ve 800 °C'den az sıcaklık gerektiren zincir ayrılmasından kaynaklanır [63].

2.17.8. Çekme testi

Çekme testi malzemenin yük altındaki davranışını belirlemek amacıyla kullanılır. Çekme testi sonuçları mühendislik uygulamalarında malzeme seçiminde önemli bir yere sahiptir. Çoğu zaman farklı malzeme ve prosesleri karşılaştırmak amacıyla yeni malzeme veya proses geliştirildiğinde ölçülür. İlgili gerilme, fark edilebilir plastik deformasyona sebep olan gerekli gerilme olarak veya malzemenin dayanabileceği maksimum gerilme olarak ölçülebilir. Aynı zamanda malzemenin sünekliği, kırılmadan

önce ne kadar deforme edilebileceğinin bir ölçüsüdür. Mühendislik gerilmesi veya nominal gerilme, s , şu şekilde tanımlanır.

$$s = F/A_0 \quad 2.13$$

F ; çekme kuvveti

A_0 ; numunenin başlangıçtaki enine kesit alanı'dır.

Mühendislik gerinmesi veya nominal gerinme, e , ise aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$e = \Delta L / L_0 \quad 2.14$$

L_0 ; başlangıç ölçü uzunluğu

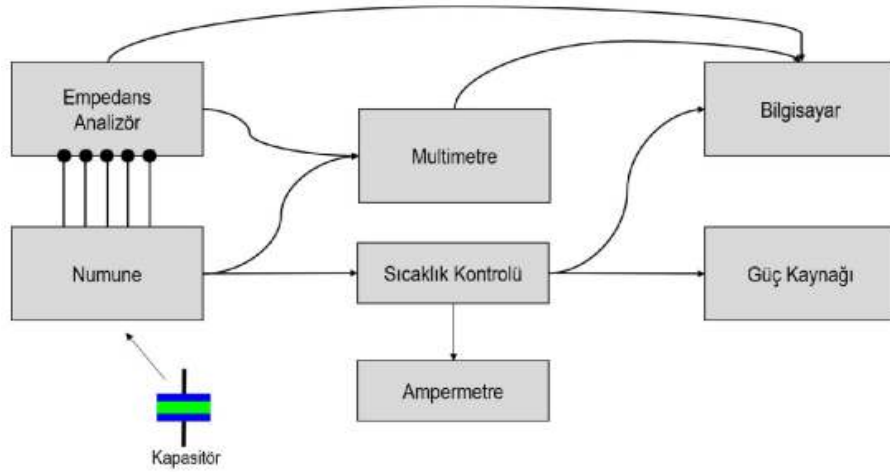
ΔL ($L - L_0$); ölçü boyutundaki değişim'dir.

Birçok malzeme için gerilme-gerinme eğrisinin ilk kısmı doğrusaldır. Bu doğrusal kısmın eğimi elastik modülü veya Young modülü, E , olarak adlandırılır ve gerilmenin gerinmeye oranı olarak hesaplanır [64].

$$E = s/e \quad 2.15$$

2.17.9. Dielektriksel testlerin ölçümü

Malzemelerin dielektrik özelliklerini frekansın bir fonksiyonu olarak belirlemeye yarayan bir ölçüm yöntemidir. Bu ölçüm yöntemiyle malzemelerin dielektrik özellikleri 10^6 - 10^{12} Hz aralıklarında ölçülmektedir. Bu ölçüm yönteminin temel prensibi, elektrik alan altında malzemelerin elektriksel dipol momentlerinin etkileşmesi sonucu iletkenlik, kapasitans, empedans, indüktans gibi değerlerin hesaplanmasıdır. Ayrıca malzemedeki polarizasyon, elektriksel iletkenlik, dipol davranışları, dielektrik relaksasyon ve faz geçişleri gibi birçok mekanizma hakkında bilgi verir. Ölçüm düzeneği ile ilgili düzenek Şekil 2.11.'de gösterilmiştir. Kapasitans değeri ile sonuç almak için kullanılan malzemenin iki yan yüzeyi gümüş, paladyum veya altın gibi iletken bir madde ile kaplanır [65].



Şekil 2.11. Dielektrik ölçüm düzeneği [66]

Alanı belli olan numunenin istenilen frekans değerlerinde kapasitans ve iletkenlik değerlerinin okunup, bilgisayara aktarmasıyla veriler elde edilmektedir. Dielektrik sabiti denklem 2.16 ile hesaplanır.

$$K = \frac{C \times d}{A \times \epsilon_0} \quad 2.16$$

Burada, K ; dielektrik sabiti, C ; kapasitans, d ; kalınlık, A ; alan ve ϵ_0 ise vakum geçirgenliğidir. Dielektrik kayıp değeri ise denklem 2.17 ile hesaplanmaktadır.

$$\tan \delta = \frac{1}{Q_e} \quad 2.17$$

Burada, $\tan \delta$; dielektrik kayıp, Q_e ise cihazda ölçülen kalite faktörüdür.

Yaygın olarak kullanılan kapasitör formundaki numunenin yüzeyine tek frekanslı voltaj veya akım uygulaması ile frekansta ortaya çıkan akımın faz değişiminin gerçek ve sanal kısımlarının değerlendirilerek direncin hesaplanmasına dayanmaktadır [66]. Dielektrik, manyetik ve yarı iletken malzemelerin kapasitans ve dielektrik kayıplarını ölçen cihazın elektrotlarına yerleştirilen malzemenin yüzeyine iletken frekans gönderir ve malzemenin dielektrik özelliği ile ilgili bilgi verir [67].

2.17.10. Temas açısı

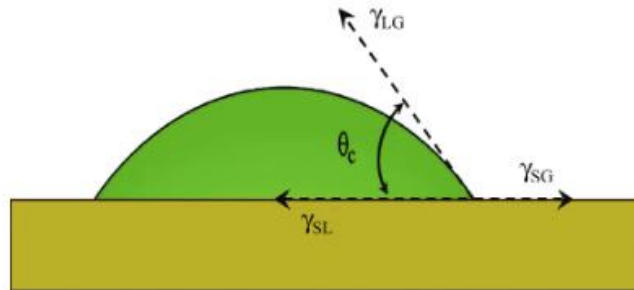
Temas açısı, sıvı-gaz ara yüzeyinin katı yüzey ile oluşturduğu açı olarak tanımlanır. Temas açısının değeri, denge fazındaki üç faz arasındaki (gaz, sıvı ve katı) ara yüzey enerjisinin ilişkisi ile belirlenir. Dış koşullar değişmeden kaldığı sürece denge durumunda değişkenlik olmaz [68].

Sağlıklı ve doğru ölçümlerin yapılabilmesi için katı yüzeyinin düzgün olması gerekir. Yüzeyin girintili çıkıntılı olması, temas açısını etkilemektedir. Temas açısı (θ) sıfır derece ile 180° arasında olabilir. 0° tamamen ıslanmayı, 180° de hiç ıslanma olmadığını göstermektedir. Katı yüzeye damlatılan sıvı 90° 'nin üstünde bir açı gösteriyorsa, sıvı katıyı ıslatamadığı için çukurlukları dolduramaz. Sıvı girinti ve çıkıntılara nüfuz edemez, aralarda hava kalır. Sıvı, havayı içinde saklar ve böylece temas ettiği yüzeyler azalır. Yüzeydeki girinti ve çıkıntı ne kadar fazla ise, temas açısı o kadar büyür. Bunun aksine sıvı ile katı arasında bir çekim varsa sıvı araları doldurur, böylece oluşan açı 90° 'den küçük olur. Sıvı ile katının temas alanı daha fazladır [69].

İlk olarak 1805'de Thomas Young tarafından tanımlandığı gibi, ideal bir katı yüzeyde bir sıvı damlasının temas açısı, üç ara yüzey gerilimi etkisi altında damlanın mekanik dengesi ile tanımlanır. Young denklemi;

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad 2.18$$

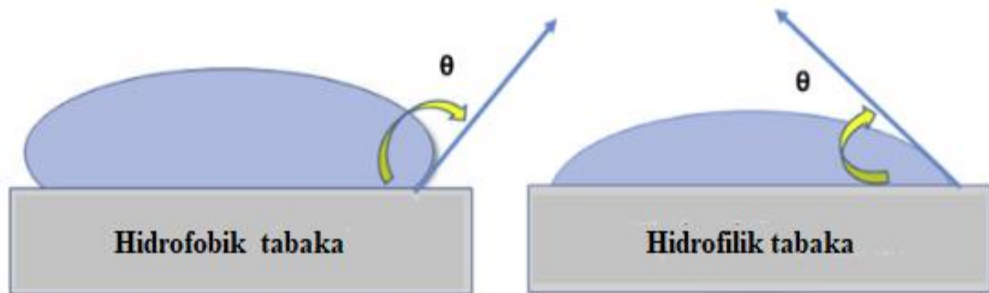
Burada θ ; temas açısı, γ_{LG} ; sıvı-buhar ara yüzey gerilimi, γ_{SG} ; katı-buhar ara yüzey gerilimi, γ_{SL} ; katı-sıvı ara yüzey gerilimini temsil etmektedir [70].



Şekil 2.12. Sıvının oluşturduğu temas açısı [70]

Young denklemi, yüzeyin sert, düz, reaktif olmayan, inert, homojen, çözünmez, pürüzsüz ve gözeneksiz olması gerektiği varsayımına dayanarak türetilmiştir [70].

Membranın malzeme bileşimi ve buna karşılık gelen yüzey kimyası, su molekülleri ile etkileşimini düzenler, böylece ıslanabilirliğini etkiler. Bir malzemenin yüzey gerilimi değeri, bir substratın ıslanabilirlik özelliğini spesifik sıvılarla belirlemek için kullanılabilir. Katı bir yüzey ile yüzeydeki bir sıvı damlası arasındaki temas açısının ölçülmesiyle, katı madde için yüzey gerilimi hesaplanabilir. Düşük temas açısı değeri, malzemenin hidrofilik yapısını, yani su moleküllerinin substrata karşı yüksek birleşme özelliğini belirtir. Hidrofilik kelimesi “su sevmek” anlamına gelir ve bu tür maddeler aktif polar fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle su moleküllerini kolayca emer. Daha yüksek temas açısı, yüzeyin hidrofobik yapısını gösterir. Bu özelliğe sahip hidrofobik malzemeleri, hidrofilik malzemelere kıyasla su etkileşiminin zıt tepkisine sahiptir. Hidrofobik “su sevmeyen malzemelerde”, su ve su ile etkileşime girme eğiliminin çok az veya hiç olmayışı yüzeylerinde “damlacık oluşturma” olma eğilimindedir [7].



Şekil 2.13. Su moleküllerinin farklı substratlarla etkileşimi [71]

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalar için, PVDF (Solef 6010), BaTiO₃ (Alfa Aaser), TEOS (Tetraetil ortosilika) (Sigma Aldrich), DMF (N, N Dimetilformamid) (SigmaAldrich %99,9) ve Etil alkol (Sigma Aldrich, %99,6) kullanılmıştır. PVDF'in karakteristik özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. PVDF (Solef 6010) 'in karakteristik özellikleri

Yoğunluk (20 °C)	1,75-1,80 g/cm ³
Molekül ağırlığı	500 000 gr/mol
Camsı geçiş sıcaklığı	-40 °C
Erime sıcaklığı	158-162 °C
Kristalizasyon sıcaklığı	115-130 °C
Dielektrik sabiti	10
Erime entalpisi	57-66 J/g

Deneysel çalışmalarda kullanılan BT'nin özellikleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. BT'nin özellikleri

Safılık	%99
Molekül ağırlığı	233,19 gr/mol
Boyut	<2 µm
Yoğunluk (20 °C)	5,85 g/cm ³
Erime sıcaklığı	1620 °C

Deneysel çalışmalarda kullanılan TEOS 'un özellikleri Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

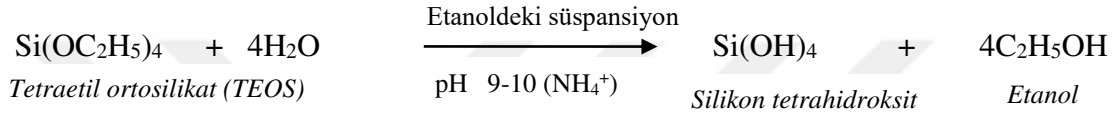
Çizelge 3.3. TEOS'un özellikleri

Safılık	>%99
Yoğunluk (20 °C)	0,94 g/ml
Molekül ağırlığı	208,33 g/mol
Kaynama noktası	168 °C

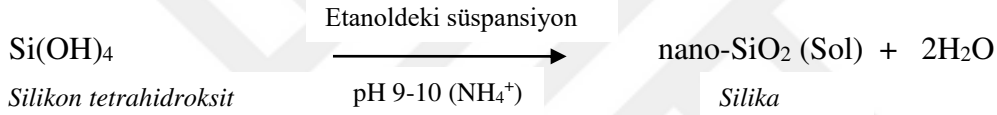
3.2. SiO₂ Kaplı BT Partiküllerinin Hazırlanması

BT@SiO₂ hazırlamak için, 40 ml etanol ve 10 ml saf su 400 rpm’de oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiye 3 gr BaTiO₃ yavaş yavaş eklenmiştir. 1 saat ultrasonikasyondan sonra pH=9-10 olana kadar amonyum hidroksit eklenmiştir. Baryum titanat ve TEOS’un ağırlık oranları (m_{BT}/m_{TEOS}) =2, 4, 6, 8 olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu karışıma yavaş yavaş TEOS eklenip ve 400-500 rpm’de 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 70 °C etüvde kurutulmuştur. TEOS eklendikten sonra gerçekleşen hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

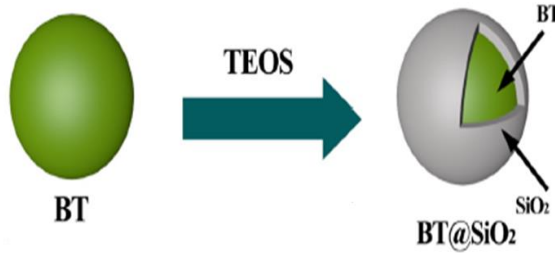
Hidroliz



Polikondenzasyon



Mikro yapıdaki yüksek kristallliğe sahip BT çekirdeği ile amorf yapıdaki SiO₂ ile oluşturulan BT@SiO₂ dolgusu Şekil 3.1.’de gösterilmiştir. Kütlece oranların hacimce oranlara karşılık değerleri Çizelge 3.4. ‘de verilmiştir.



Şekil 3.1. BT@SiO₂ dolgusu [49]

Çizelge 3.4. Kütlece ve hacimce BT/TEOS oranları

Kütlece BT/TEOS oranı	Toplam hacimde TEOS oranı	SiO ₂ kaplı BaTiO ₃
$m_{BT}/m_{TEOS}=8$	45	BT@45SiO ₂
$m_{BT}/m_{TEOS}=6$	50	BT@50SiO ₂
$m_{BT}/m_{TEOS}=4$	60	BT@60SiO ₂
$m_{BT}/m_{TEOS}=2$	75	BT@75SiO ₂

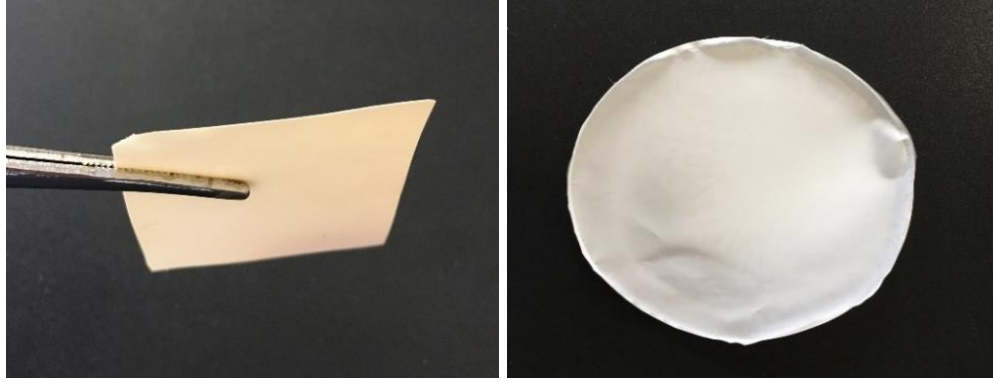
3.3. BT/PVDF ve BT@SiO₂/PVDF Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Hacimce %5-10-15 oranında BT içeren BT/PVDF kompozit filmlerin üretimi için BT ve PVDF, 70 °C’de 24 saat etüvde kurutulmuştur. BT, N, N Dimetilformamid (DMF) içerisinde 3 saat yüksek karıştırma hızında dağıtıldıktan sonra içine PVDF polimeri yavaş yavaş eklenmiştir. Seramik dolgu maddesi ve polimer kompozitin homojen karışım oluşturmaları için yaklaşık 15 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözelti metal petrilere dökülüp 60 °C’de 1 saat vakum altında kurutulduktan sonra sıcaklık 200°C’ye çıkartılıp soğuk suya atılmıştır. Şekil 3.2.’de gösterilen filmlerde, başlangıç denemelerinde düzgün filmler elde edilememiştir. Karışım hızları, kurutma sıcaklık değerleri, dengeli zemin koşulları ve suyun sıcaklığı değiştirilerek Şekil 3.3.’de gösterildiği gibi ortalama 80-100 µm kalınlığında istenilen özellikte filmler elde edilmiştir.

Hacimce %5-10-15 oranında BT@SiO₂ içeren PVDF kompozit filmlerin hazırlanması için dolgu maddeleri ve PVDF, 70 °C’de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Eklenen BT@SiO₂ dolgu maddeleri hacimce %45, %50, %60 ve %75 oranında TEOS içermektedir. N, N-Dimetilformamid (DMF) içerisinde 1 saat ultrasonikasyon ve 3 saat manyetik karıştırıcıda yüksek karıştırma hızında dağıtıldıktan sonra içerisine PVDF polimeri eklenmiştir. Dolgu maddesi ve polimer kompozitin homojen karışım oluşturmaları için yaklaşık 15 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözelti cam petrilere dökülüp 60 °C’de 1 saat kurutulduktan sonra sıcaklık 200°C’ye çıkartılıp soğuk suya atılmıştır. Ortalama 80-100 µm kalınlığında filmler elde edilmiştir. Hazırlanan filmlerin isimlendirilmeleri ve içerikleri Çizelge 3.5.’de detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Ön deneme çalışmalarında üretilen filmler



Şekil 3.2. BT/PVDF ve BT@SiO₂/PVDF filmleri

Çizelge 3.5. Filmlerin isimlendirilmesi ve içerikleri

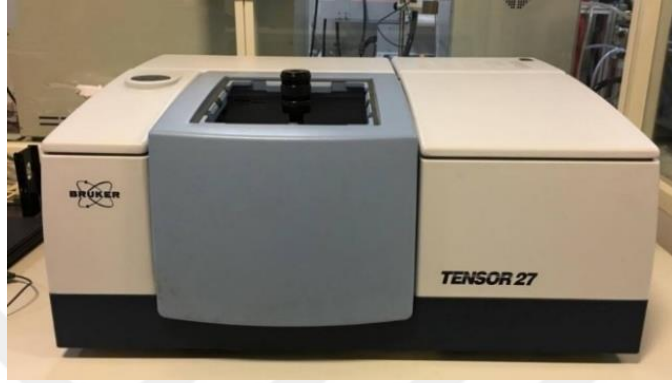
Numune Adı	Hacimce TEOS oranı	Hacimce BT yüzdesi	Hacimce BT@SiO ₂ yüzdesi	Hacimce PVDF oranı
PVDF	-	0	-	100
BT/PVDF	-	5	-	95
BT/PVDF	-	10	-	90
BT/PVDF	-	15	-	85
BT@45SiO ₂ /PVDF	45	-	5	95
BT@45SiO ₂ /PVDF	45	-	10	90
BT@45SiO ₂ /PVDF	45	-	15	85
BT@50SiO ₂ /PVDF	50	-	5	95
BT@50SiO ₂ /PVDF	50	-	10	90
BT@50SiO ₂ /PVDF	50	-	15	85
BT@60SiO ₂ /PVDF	60	-	5	95
BT@60SiO ₂ /PVDF	60	-	10	90
BT@60SiO ₂ /PVDF	60	-	15	85
BT@75SiO ₂ /PVDF	75	-	5	95
BT@75SiO ₂ /PVDF	75	-	10	90
BT@75SiO ₂ /PVDF	75	-	15	85

3.4. PVDF ve Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.4.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)

PVDF, BT, BT@SiO₂, BT/PVDF, BT@SiO₂/PVDF örneklerinin fonksiyonel gruplarını gözlemleyebilmek amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. Analizler Bruker

Tensor 27 serisi FTIR-Transmittance kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yapılmıştır (Şekil 3.4.). KBr ile kütlece %1 BT karıştırılarak hazırlanan peletler 64 kez taranmıştır. Analizler kendi içerisinde tutarlılık göstermesi amacıyla üçer kez tekrarlanmıştır.



Şekil 3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi cihazı (FTIR)

3.4.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

SiO_2 kaplaması ile BT partiküllerinin kristal özelliklerindeki değişimi incelemek amacıyla XRD kullanılmıştır. Ölçümler dalga boyu $\lambda=0,154\text{ nm}$ olan $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ile 40kV ve 15 mA altında Rikagu Miniflex 600 difraktometre cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler $10-80^\circ$, 2θ aralığında $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. XRD cihazı

3.4.3. Zeta potansiyeli

Zeta potansiyeli ve tane boyutu ölçümleri, Malvern Zetasizer Nano cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm için BT ve BT@SiO₂ parçacıkları 20 °C’de etanol içerisinde dağıtılmıştır.



Şekil 3.6. Zeta potansiyeli ölçüm cihazı

3.4.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

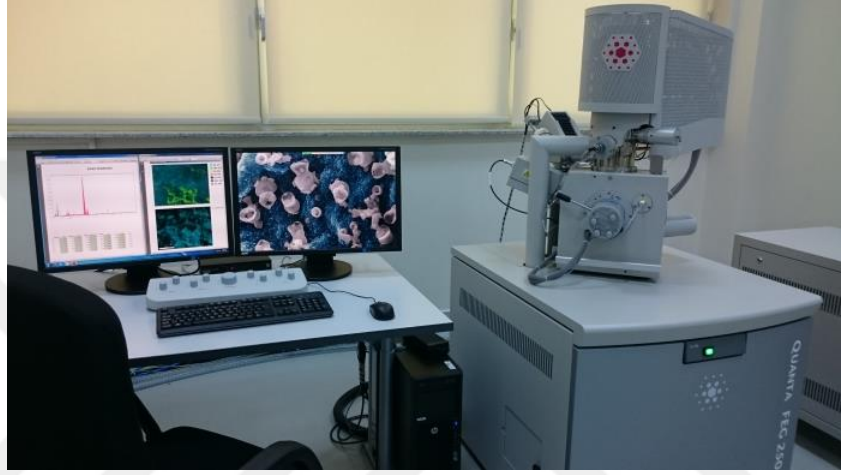
BT ve BT@SiO₂ taneciklerinin yapısını incelemek amacıyla Hitachi HT7800 cihazı kullanılmıştır. %1 oranında partikül etanol içerisinde dağıtılmıştır. Etanol içindeki katı madde homojen bir şekilde dağıldıktan sonra ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Numuneler mikropipet yardımıyla sabitlenmiş olan karbon kaplı ızgara üzerine 3-5 µl kadar damlatılmış ve sonrasında kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

3.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Filmlerin SEM analizi için yüzey morfolojileri incelenmeden önce her bir numune AGAR sputter kaplama cihazında 40 saniye altın/paladyum ile kaplanmıştır. İncelemesi yapılan numune olarak çekme testi yapılan numunelerin kırık yüzeyleri tercih edilmiş ve FEI Quanta FEG 250 cihazında yüksek çözünürlükte 5, 10, 15 kV’da görüntülemeler alınmıştır.



Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

3.4.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizleri, DSC Q2000 –TA cihazı ile yapılmıştır. 5-10 mg arasında hazırlanan numunelerin kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığını (T_m) belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Belirlenen ağırlıkta hazırlanan numuneler standart pana yerleştirilip hava almayacak şekilde kapağı kendi özel aparatı kullanılarak kapatılmıştır. Referans pan ile numune içeren pan aynı sıcaklıklarda tutulup, ısı akış hızı farkı ölçülerek ısı akışı-sıcaklık eğrileri elde edilmiştir. Ölçümler azot atmosferinde ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizlerinde oda sıcaklığından $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 200°C 'ye kadar çıkılıp burada 2 dakika bekletildikten sonra aynı hızla oda sıcaklığına inilip 2 dakika bekletilip sonra yine $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla 200°C 'ye çıkılmıştır.



Şekil 3.9. Diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı (DSC)

3.4.7. Termal gravimetrik analiz (TGA)

PVDF, BT, BT@SiO₂, BT/PVDF, BT@SiO₂/PVDF örneklerinin sıcaklık artışı ile kütlelerinde gerçekleşen değişim TGA Q500-TA cihazı kullanılarak ölçülmüştür. TGA analizi için 10-20 mg arasında örnekler kullanılmıştır. Numunelerle reaksiyon vermeyen ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan platin panın içerisine konularak ölçümler yapılmıştır. Analizler azot atmosferinde gerçekleştirilmiş olup, oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar 20°C/dakika ısıtma hızıyla yapılmıştır.



Şekil 3.10. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)

3.4.8. Çekme testi cihazı

Numunelerin çekme testleri Instron 5944 model çekme testi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler 1x8 cm dikdörtgen şeklinde kesilerek uç kısımlarından çenelere yerleştirilmiş ve 5 mm/dakika çekme hızıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir. ISO 527-5A

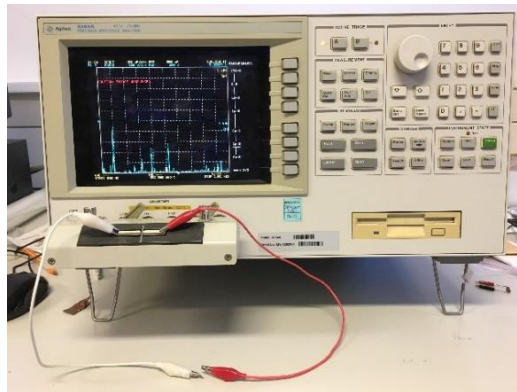
standartlarında her bir kompozisyon için en az 5 numune ile ölçüm yapılarak bunların ortalamaları alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır.



Şekil 3.11. Çekme testi cihazı

3.4.9. Dielektriksel ölçümler

Numunelerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp gibi özellikleri Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer kullanılarak yapılmıştır. Argon gazı atmosferinde altın/paladyum ile kaplanan filmler 7 mm çapında kesilerek oda sıcaklığında elektrotların arasına yerleştirmiş, 10^2 - 10^6 Hz frekans aralıklarında kapasitans değeri okunarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp gibi özellikleri eşitlik 2.16 ve 2.17'deki formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Filmlerin en az 6 farklı bölgesinden okuma yapılmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır.



Şekil 3.12. Dielektrik ölçüm cihazı

3.4.10. Temas açısı

Hazırlanan kompozit filmlerin temas açısı ölçümleri Attension Theta Optical Tensiometer cihazında yapılmıştır. 2x2 cm boyutlarında hazırlanmış filmler ölçüm için hareketli numune tutucusuna yerleştirilmiş ve mikro şırınga ile 3µl saf su filmlerin üzerine damlatılmıştır. Bu ölçümde film-su-hava üçlü fazının etkin olduğu bölgede su damlasının membran yüzeyindeki pozisyonu kaydedilmiştir. Damlacığın yüzeye ilk düştüğü anda görüntüsü fotoğraflanmış ve yüzeye yaptığı açı bilgisayar programı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ölçüm hatalarını en aza indirmek için, en az üç ölçüm alınarak ortalama değer hesaplanmıştır.



Şekil 3.13. Temas açısı ölçüm cihazı

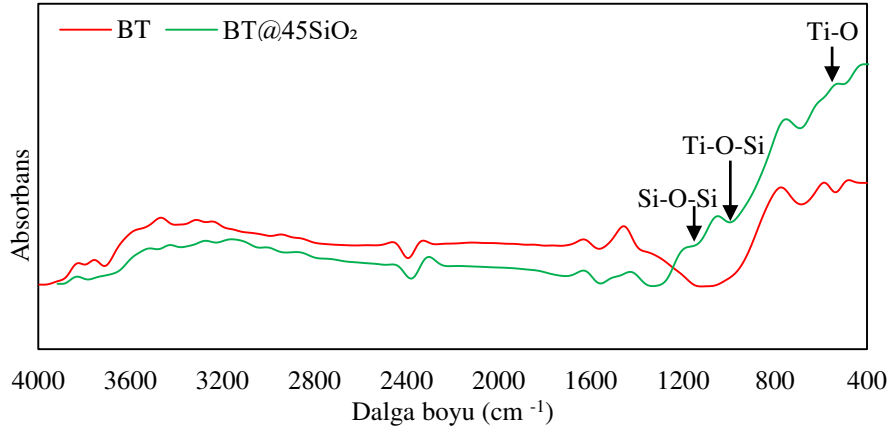
4. BULGULAR

4.1. BT Karakterizasyonu

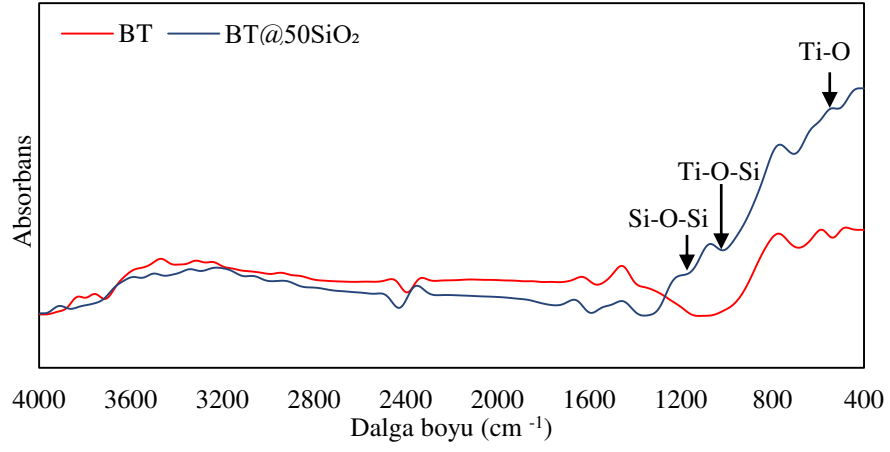
4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR) sonuçları

BT parçacıklarının yüzeyindeki SiO_2 kabuğu, alkali koşullar altında TEOS'un hidrolizi ve yoğunlaşması ile oluşur. İlk başta, TEOS amonyak ile hidrolize edilir ve BT parçacıkları ve TEOS molekülleri arasında BT-O-Si kimyasal bağları oluşur ardından TEOS'un polimerizasyonu gerçekleşir. Son olarak, siloksan bağ oluşumu (Si-O-Si) ile BT yüzeyinde homojen bir silika kabuk üretilir [72].

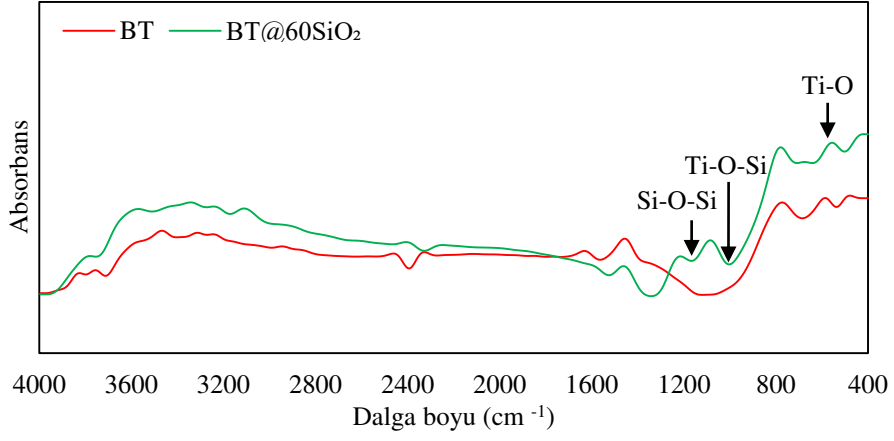
Hacimsel olarak %45-%50-%60 ve %75 oranlarında TEOS kullanılarak elde edilen BT@ SiO_2 tozlarının FTIR analiz sonuçları Şekil 4.1- 4.4.'de verilmiş olup FTIR pikleri 400–4000 cm^{-1} aralığındadır. 1100 cm^{-1} 'de BT yüzeyine kaplanan SiO_2 'nin yapmış olduğu Si-O-Si pikini ve BT'nin yüzeyine adsorbe edilen COOH oleik asit grubuna bağlanan Ti-O bağı 500-700 cm^{-1} 'de gösterilmiştir [73]. 1000 cm^{-1} 'de ise Ti-O-Si göstermektedir. Bütün pikler ilgili literatürden elde edilen değerlere uygun olarak bulunmuştur. SiO_2 miktarı arttıkça pikler (Ti-O-Si) belirginleşmiş ve BT partiküllerinin SiO_2 ile başarılı bir şekilde kaplandığını göstermiştir [74].



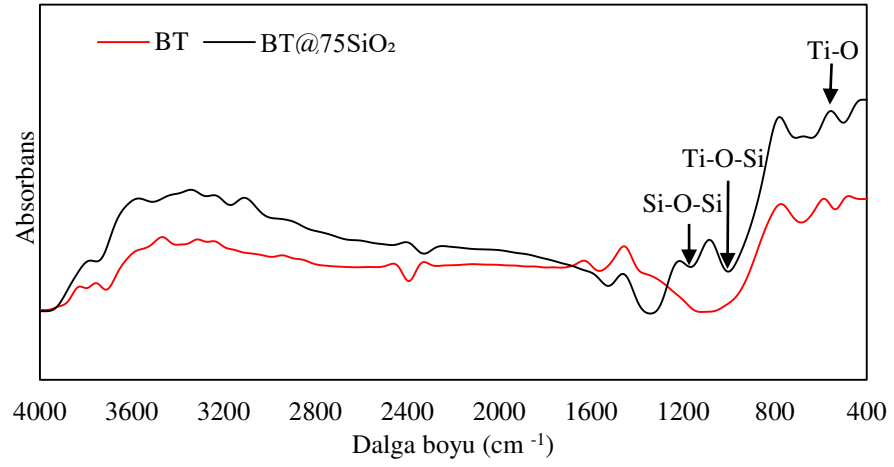
Şekil 4.1. BT@45 SiO_2 partiküllerinin FTIR analiz sonuçları



Şekil 4.2. BT@50SiO₂ partiküllerinin FTIR analiz sonuçları



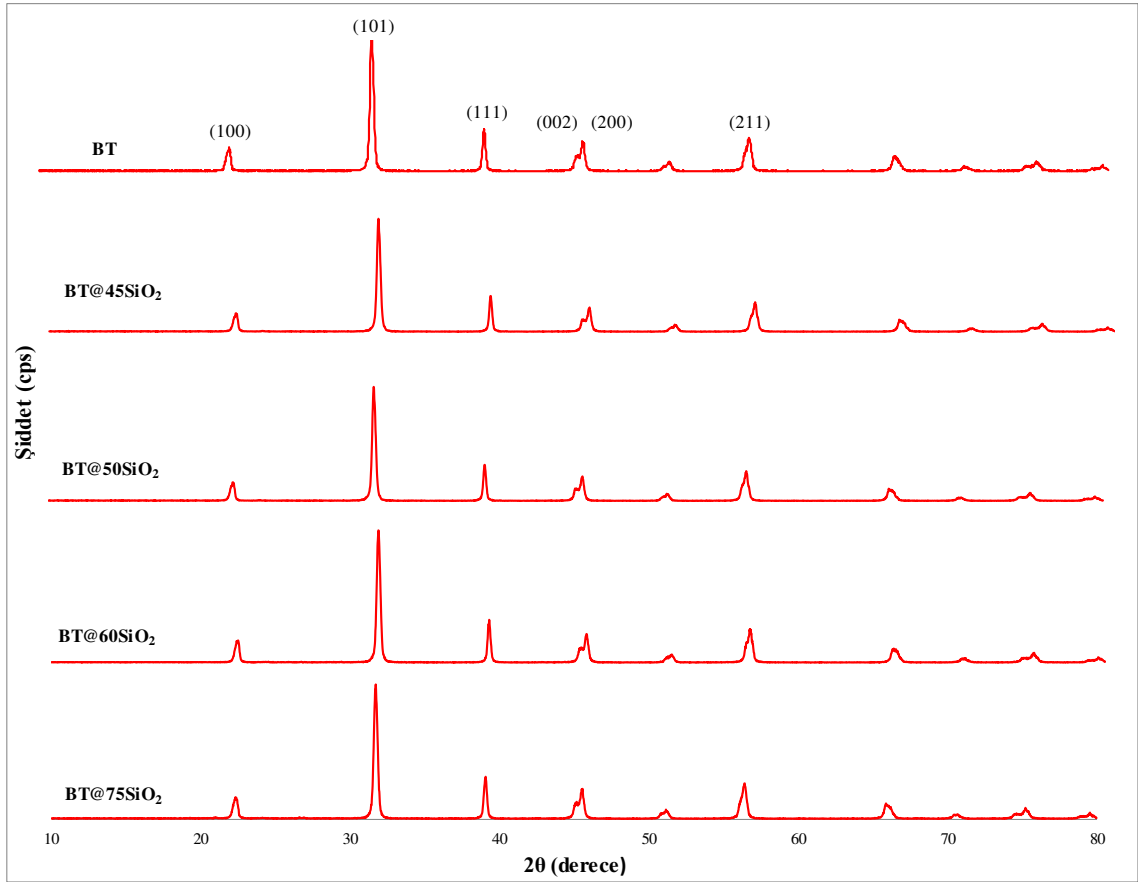
Şekil 4.3. BT@60SiO₂ partiküllerinin FTIR analiz sonuçları



Şekil 4.4. BT@75SiO₂ partiküllerinin FTIR analiz sonuçları

4.1.2. X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları

Şekil 4.5.'de BT'nin ve SiO₂ kaplı BT@SiO₂ parçacıklarının XRD spektrumları verilmiştir. BT'nin karakteristik görüntüsünde 2θ=22°, 31°, 38°, 45° ve 56° güçlü piklerinin literatüre uygun olarak bulunduğu görülmüştür [41]. XRD spektrumlarında SiO₂'nin amorf piki (~20°) görülmemektedir bunun sebebi SiO₂'nin BT üzerinde ince bir tabaka oluşturmuş olmasıdır. SiO₂ kaplama miktarı arttıkça çekirdek kristal yapısını etkilemediği ve bundan dolayı piklerde önemli bir değişiklik meydana gelmediği görülmektedir.



Şekil 4.5. BT, BT@45SiO₂, BT@50SiO₂, BT@60SiO₂ ve BT@75SiO₂ partiküllerinin XRD spektrumu

4.1.3. Zeta potansiyeli sonuçları

Zeta potansiyel, taneler arasındaki itme veya çekme değerlerinin ölçüsüdür. Düşük zeta potansiyeli olan parçacıklar elektriksel olarak daha kararsızdır ve bu nedenle topaklanır ve daha hızlı çöker. Zeta potansiyeli ne kadar yüksek olursa süspansiyon içindeki parçacıkların dağılımı o kadar yüksek olur. Sıfırdan uzaklaşıp (+) ve (-) değerlere yaklaşırsa sistem kararlı hale gelir. BT ve SiO₂ kaplı partiküllerin zeta potansiyeli değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Etil alkol içerisinde dağıtılan BT partikülü içeren süspansiyonun pH değeri 6,7±0,2’dir. Pozitif iyonların miktarı arttıkça çift tabakanın kalınlığı küçülür ve partiküller arasındaki itme kuvveti azalır. Bu durum parçacık topaklaşmasına neden olur.

Serbest iyonların artması parçacıkların elektrokinetik hareketliliğini azaltır. Süspansiyonun iletkenliği dielektrik sabitiyle ilişkilidir ve artan dielektrik sabitiyle birlikte artış gösterir [57].

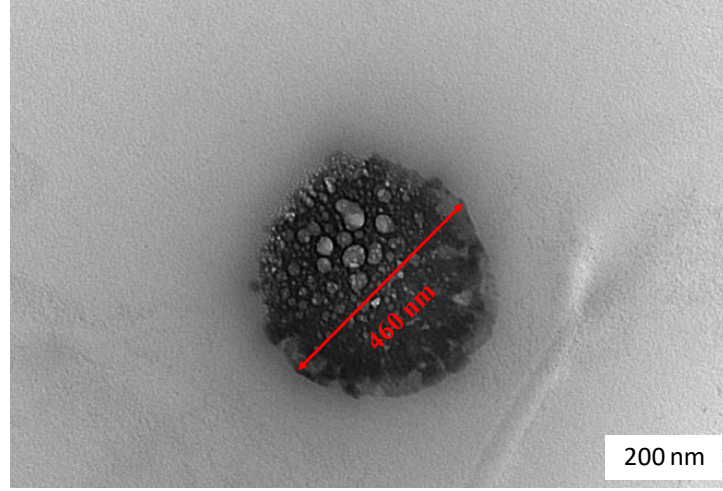
Kaplanmamış BT partiküllerinin boyutu 1161 nm ve zeta potansiyel değeri ortalama +28,85 mV’tur. SiO₂ kaplı partiküllerde ise SiO₂ miktarının artmasıyla birlikte partikül boyutunda artmalar ve zeta potansiyeli değerlerinde düşüşler görülmektedir. BT@45SiO₂ partikülünde zeta potansiyeli +27,85 mV olarak gözlenmiştir. BT@75SiO₂ partikülünde ise zeta potansiyeli +20,2 mV olarak gözlenmiştir. Artan SiO₂ kaplama miktarının zeta potansiyeli değerini düşürdüğü görülmektedir.

Çizelge 4.1. BT ve BT@SiO₂’nin partikül boyutları ve zeta potansiyeli değerleri

Numune	Partikül Boyutu (nm)	Zeta Potansiyeli (mV)
BT	1161	+28,85
BT@45SiO ₂	1196	+27,85
BT@50SiO ₂	1267	+25,05
BT@60SiO ₂	1295	+24,55
BT@75SiO ₂	1330	+20,2

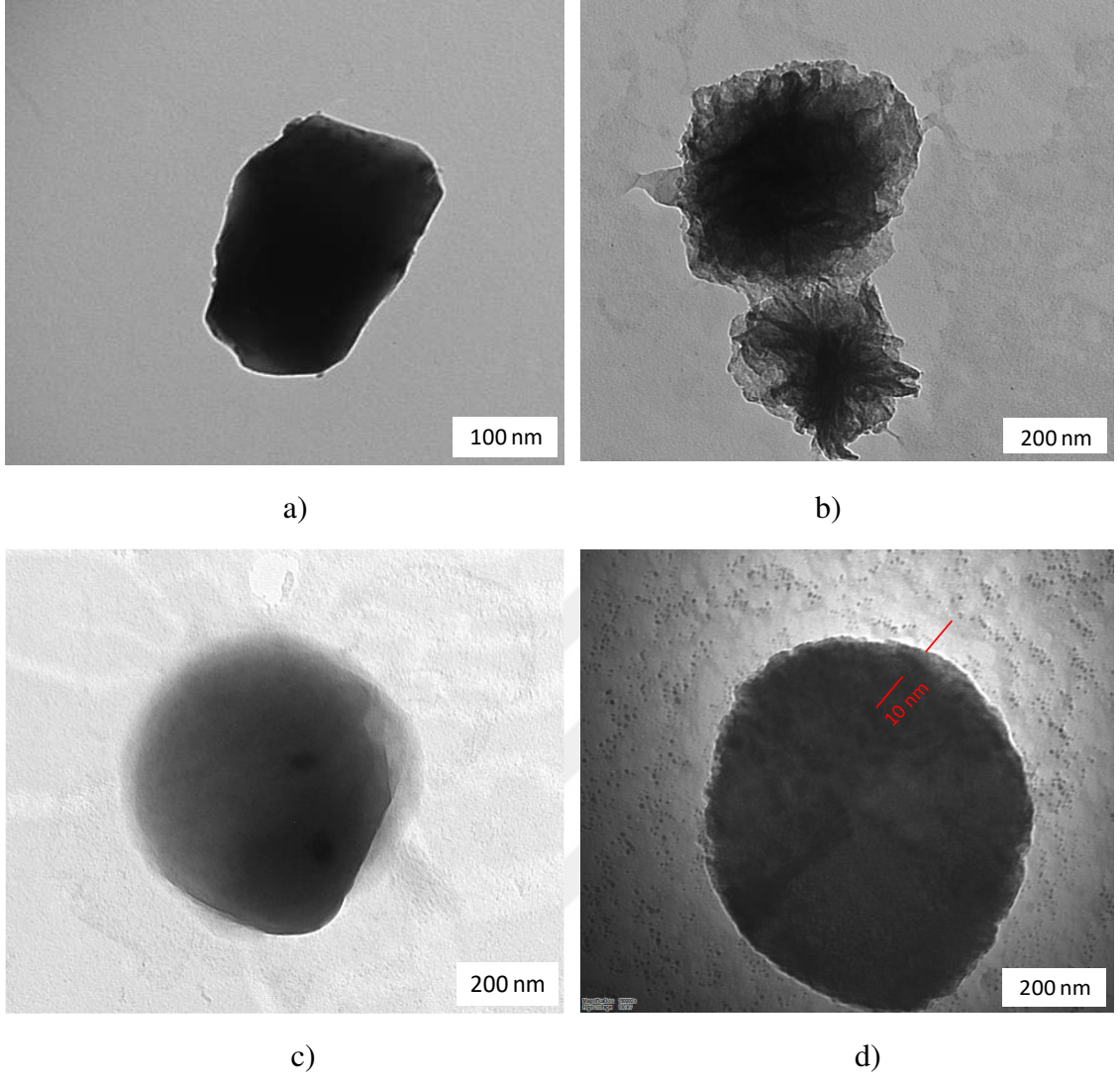
4.1.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sonuçları

BT ve SiO₂ kaplı BT örneklerinin TEM görüntüleri Şekil 4.6.- 4.7.’de verilmiştir. Şekil 4.6.’da görüntülenen BT parçacığının çapının yaklaşık 460 nm olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. BT partiküllerinin TEM görüntüleri

SiO_2 kaplı BT örneklerinin TEM görüntüleri (Şekil 4.7) incelendiğinde açık kontrastlı silika kabuklarına ve BT'nin koyu kontrast çekirdeklerine sahip bir çekirdek@kabuk yapısına sahip olduğu, BT partiküllerinin silika ile kaplandığı açıkça görülmektedir. İlk olarak SiO_2 'nin BT yüzeyine tutunumunu arttırmak için BT su ve etanolde dağıtılmıştır. TEOS'un artan hacimce yüzde miktarıyla birlikte BT yüzeyi üzerindeki hidroliz yoğunlaşmış ve SiO_2 tabakası büyümüştür [44]. BT@ SiO_2 yapısında, BT çekirdekleri neredeyse hiç değişmeden kalmış ve BT parçacıklarının yüzeyi düzgün bir şekilde SiO_2 tabakası ile kaplanmıştır. Sonuç olarak tabaka kalınlığı değişen TEOS miktarıyla değişkenlik göstermektedir [75]. Ayrıca, yapıda istenmeyen ikincil bir silika çekirdeği oluşumuna rastlanmamıştır. Bunun nedeni bazik çözeltinin polimerizasyon-çökelme kinetiğini kontrol etmesi ve silika çekirdeği oluşumuna izin vermeden homojen ve hızlı bir biçimde silikanın BT partiküllerini kaplamasıdır [76]. BT@75 SiO_2 TEM görüntüsünde kaplanan silika miktarının yaklaşık 10 nm kalınlığında olduğu görülmektedir.



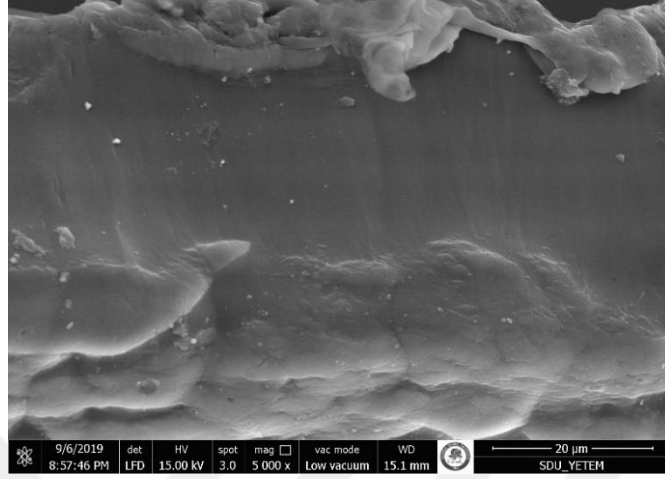
Şekil 4.7. SiO_2 kaplı BT partiküllerinin TEM görüntüleri a) $\text{BT}@45\text{SiO}_2$ b) $\text{BT}@50\text{SiO}_2$ c) $\text{BT}@60\text{SiO}_2$ d) $\text{BT}@75\text{SiO}_2$

4.2. PVDF Kompozit Filmlerinin Kompozisyonu

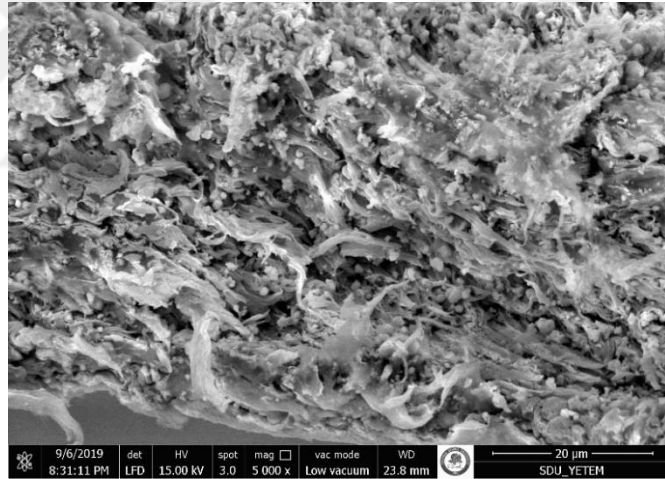
4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

PVDF, BT/PVDF filmleri ve $\text{BT}@ \text{SiO}_2/\text{PVDF}$ filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.8.-4.13.'de verilmiştir. Numunelerde BT partiküllerinin dağılımını daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla çekme testi sonucu numunelerin kırık yüzeylerinden görüntü alınmıştır. Şekil 4.8.'de saf PVDF'in morfolojisi incelendiğinde kompozitlere nispeten yüzeyinin pürüzsüz olduğu görülmektedir. Şekil 4.9.'da BT eklenmesiyle polimerin morfolojisinde belirgin bir değişiklik oluşmuştur. Dolgu maddesinin ve polimer matris ile uyumluluğun artırılması, kompozitin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. BT partiküllerinin PVDF matrisinde homojen dağılım göstermediği küçük topaklar oluştuğu

görülmüştür. %15 oranında BT'nin matris içine dahil edilmesi, kompozit ve matris arasında uyumsuzluk oluşturmaktadır [77].

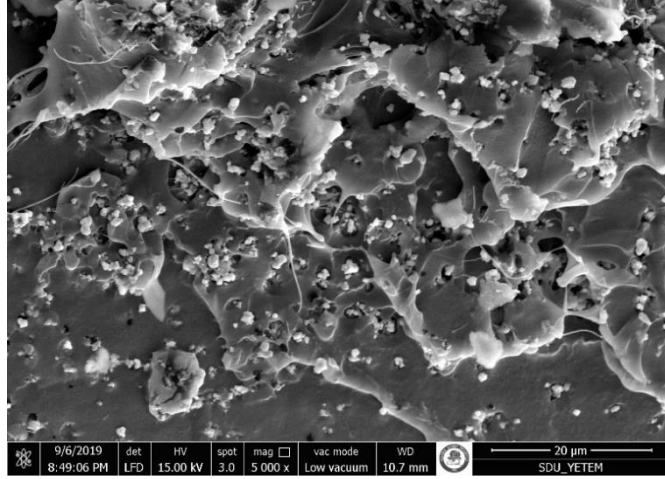


Şekil 4.8. PVDF filminin SEM görüntüsü



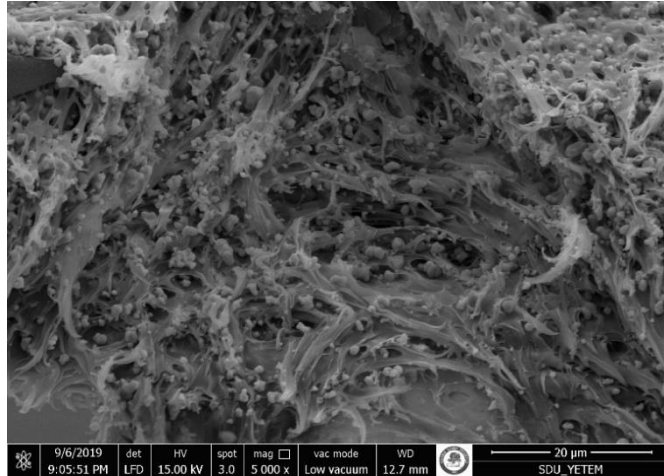
Şekil 4.9. BT/PVDF %15 filminin SEM görüntüsü

BT@45SiO₂/PVDF filminin SEM analiz görüntüsü Şekil 4.10.'da verilmiştir. BT@SiO₂ partiküllerinin PVDF içerisinde bir dağılım göstermediği görülmüştür.



Şekil 4.10. *BT@45SiO₂/PVDF %15 filminin SEM görüntüsü*

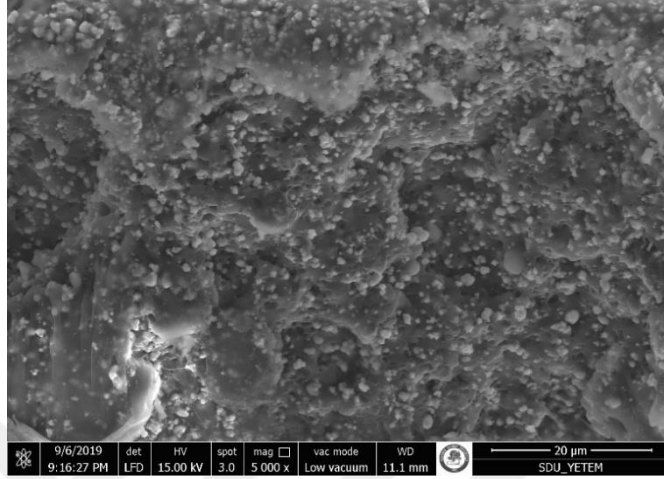
BT@50SiO₂/PVDF filminin SEM analiz görüntüsü Şekil 4.11.'de verilmiştir. Artan TEOS miktarı (%50) ile BT partiküllerinin filme dağılımı belirginleşmiştir. BT matris içerisinde homojen dağılmıştır. BT@SiO₂ partikülleri, polimer matrisine düzgün şekilde gömülmüş ve PVDF matrisi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Silikon hidroksil gruplarının TEOS muamelesi sırasında BT@SiO₂ yüzeyinde oluştuğu bilinmektedir ve FTIR analizlerinde de bu oluşumlar izlenmiştir. PVDF matrisindeki flor atomları ile hidroksil grupları arasında hidrojen bağı oluştuğu ve uyumluluğu arttırıldığı düşünülmektedir [44].



Şekil 4.11. *BT@50SiO₂/PVDF %15 filminin SEM görüntüsü*

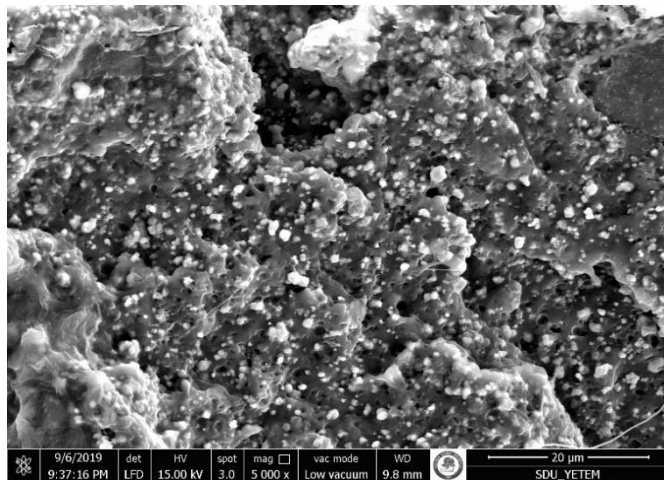
BT@60SiO₂/PVDF filminin SEM analiz görüntüleri Şekil 4.12.'de verilmiştir. %60 oranındaki TEOS miktarıyla elde edilen SiO₂'nin ve BT partiküllerinin PVDF

içerisinde iyi bir dağılım gösterdiği görülmektedir. %60 BT@SiO₂/PVDF filmlerinde SiO₂ kaplama miktarının artması ile iyi bir dağılım ve daha iyi arayüzey yapışması görülmektedir.



Şekil 4.12. BT@60SiO₂/PVDF %15 filminin SEM görüntüsü

BT@75SiO₂/PVDF filminin SEM analiz görüntüleri Şekil 4.13.'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde boşluklar dikkat çekmektedir. Artan BT@SiO₂ miktarıyla homojenlik azalmış, kompozit yüzeyinde oyuklar ve topaklaşmalar görülebilmektedir. Yüzeyde beliren pürüzlülük ve oyuk bölgelerin artması matris ve dolgu maddesi arasındaki etkileşimin azalmasının bir işaretidir. Bu oranda (%75) kullanılan TEOS miktarı kompozitin özelliklerini olumsuz etkilemiştir.



Şekil 4.13. BT@75SiO₂/PVDF %15 filminin SEM görüntüsü

4.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) sonuçları

Saf PVDF filmi, BT/PVDF ve BT@SiO₂/PVDF kompozitlerinin, erime sıcaklığı (T_m) ve erime entalpisi (ΔH_m) ikinci ısıtma eğrilerinden belirlenmiş ve buna bağlı olarak kristallinite değerleri eşitlik 2.12'deki formül ile hesaplanmıştır (Çizelge 4.2-4.6). Soğutma döngüsünde ise kristallenme sıcaklığı (T_c) gözlemlenmiştir. Saf PVDF' ait erime sıcaklığı (T_m) 169 °C, kristallenme sıcaklığı (T_c) 141°C olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.2. PVDF, BT/PVDF filmlerinin DSC analiz sonuçları

Numune	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PVDF	34	141	169	55
BT/PVDF 5	36	141	169	61
BT/PVDF 10	25	141	169	45
BT/PVDF 15	22	141	169	40

Çizelge 4.3. PVDF ve BT@45SiO₂/PVDF filmlerinin DSC analiz sonuçları

Numune	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PVDF	34	141	169	55
BT@45SiO ₂ /PVDF 5	28	141	169	45
BT@45SiO ₂ /PVDF 10	22	141	169	40
BT@45SiO ₂ /PVDF 15	24	141	169	39

Çizelge 4.4. PVDF ve BT@50SiO₂/PVDF filmlerinin DSC analiz sonuçları

Numune	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PVDF	34	141	169	55
BT@50SiO ₂ /PVDF 5	27	142	169	44
BT@50SiO ₂ /PVDF 10	23	142	169	41
BT@50SiO ₂ /PVDF 15	18	142	169	34

Çizelge 4.5. PVDF ve BT@60SiO₂/PVDF filmlerinin DSC analiz sonuçları

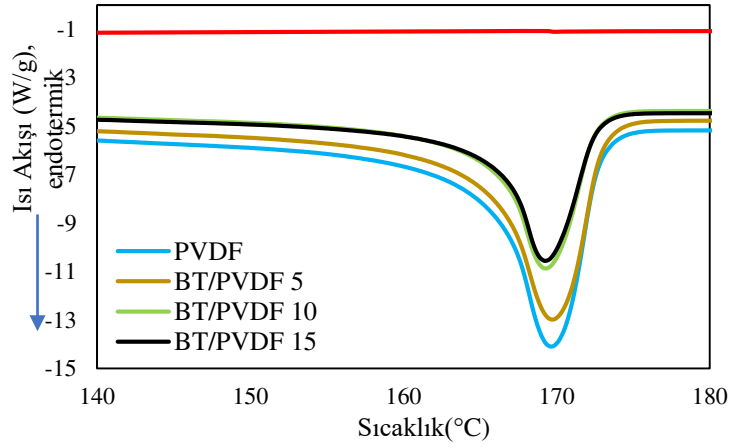
Numune	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PVDF	34	141	169	55
BT@60SiO ₂ /PVDF 5	28	142	169	45
BT@60SiO ₂ /PVDF 10	23	142	169	41
BT@60SiO ₂ /PVDF 15	20	142	169	37

Çizelge 4.6. PVDF ve BT@75SiO₂/PVDF filmlerinin DSC analiz sonuçları

Numune	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PVDF	34	141	169	55
BT@75SiO ₂ /PVDF 5	32	142	169	54
BT@75SiO ₂ /PVDF 10	25	142	169	44
BT@75SiO ₂ /PVDF 15	22	142	169	42

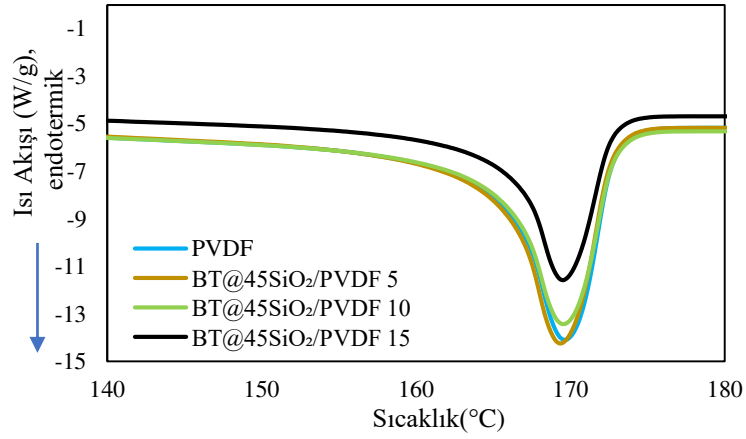
PVDF filminin ve farklı kompozisyona sahip filmlerin DSC diyagramlarına ait ikinci ısıtma eğrileri Şekil 4.14.-4.18. arasında verilmiştir. Numunelerin kristallenme derecesi (X_c), baryum titanat ve TEOS eklenmesiyle birlikte azalan bir eğilim sergilemiştir. Polimer matrisine artan oranlarda BT@SiO₂ eklenmesi ile yüksek sıcaklıklarda kristalleşme olasılığı azalmıştır. Elde edilen erime sıcaklıkları ve kristallenme sıcaklıkları saf PVDF ve kompozitler için aynıdır; bununla birlikte erime entalpisi, baryum titanat ve TEOS ilavesiyle genellikle azalmıştır. Tüm bu sonuçlar, BT partiküllerinin kimyasal modifikasyonunun, dolgu maddeleri ve polimer matrisi arasındaki etkileşimlerdeki değişiklikler nedeniyle kristalleşme kinetiğini değiştirdiğini göstermektedir [78]. BT partikülleri polimer matrisine eklendiğinde, polimer zincirlerinin kristalleşme süreci BT partiküllerinin dağılımını etkiler. Sonuç olarak, hem kristalinite hem de kristalin bölgelerin ortalama büyüklüğü, SEM gözlemleri ve XRD sonuçlarında gösterildiği gibi azalır. Kristallikteki azalma sertliği azaltır ve kompozit filmin daha düşük bir gerilimde bozulmasına neden olur [79].

Zhou ve arkadaşları yaptıkları çalışmada alüminyum (Al) partiküllerini PVDF içerisine ekleyerek kompozitler hazırlamışlardır. DSC analizlerine göre Al eklenmesi ile saf PVDF'in kristallenme sıcaklığı değişmemiş ancak Al miktarının artışı ile kompozitlerin kristallenme derecesi azalmıştır. Saf PVDF'deki kristal bölgelerin matris ve dolgu maddesi arasındaki etkileşim nedeni ile azaldığı ve Al eklendikçe de bu etkinin arttığı belirtilmiştir. Derişim arttıkça Al partikülleri, makromoleküllerin mobilizasyonunu engellemeye başlayarak kristal latislerin tekrar oluşumunu engellemiştir. Ayrıca, dolgunun neden olduğu kristalleşmenin engellenmesinden başka büyük olasılıkla kristalleşme mekanizmasındaki bir değişiklik nedeni ile de kristallenmenin azaldığı düşünülmektedir [80].

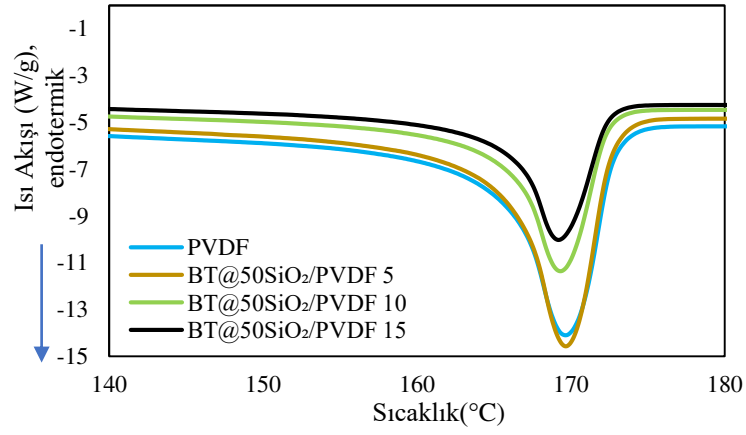


Şekil 4.14. PVDF, BT ve BT/PVDF kompozitlerinin DSC diyagramı

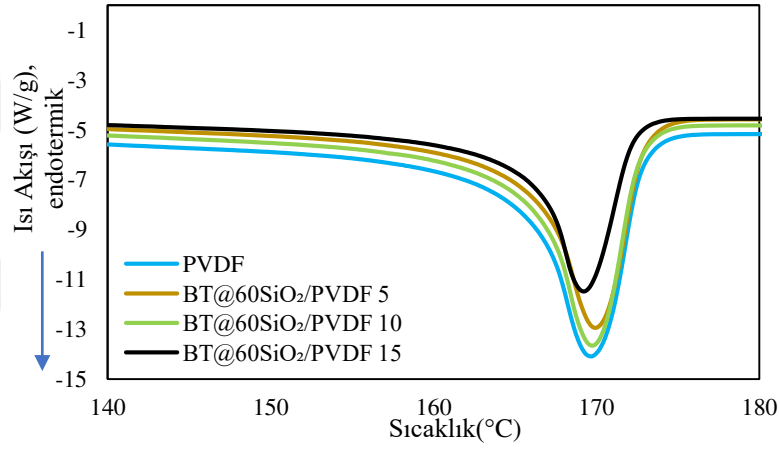
%45-%50-%60-%75 TEOS katkılı BT@SiO₂/PVDF filmleri incelendiğinde baryum titanat ve üzerindeki artan silika miktarının kompozitlerin kristallenme sıcaklığı ve erime sıcaklığında değişiklik oluşturmadığı görülmektedir. Polimerin kristallenme derecesi yine artan dolgu miktarı ile azalma göstermiştir. Bu sonucun polimer matrisinin kristallenme kabiliyetini bozan BaTiO₃ ile ilgili olabileceği düşünülmektedir [77].



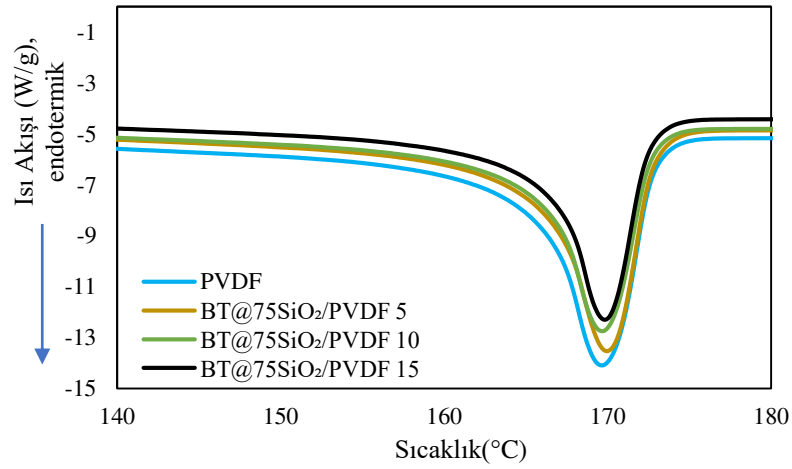
Şekil 4.15. PVDF, BT ve BT@45SiO₂/PVDF kompozitlerinin DSC diyagramı



Şekil 4.16. PVDF, BT ve BT@50SiO₂/PVDF kompozitlerinin DSC diyagramı



Şekil 4.17. PVDF, BT ve BT@60SiO₂/PVDF kompozitlerinin DSC diyagramı



Şekil 4.18. PVDF, BT ve BT@75SiO₂/PVDF kompozitlerinin DSC diyagramı

4.2.3. Termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçları

PVDF filmi, BT/PVDF ve BT@SiO₂/PVDF kompozit filmlerine ait ilk kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (T_{onset}), bu sıcaklıktaki (%) kütle miktarı (M_{onset}), kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık (T_{max}), bu sıcaklıktaki (%) kütle miktarı (M_{max}) sonuçları Çizelge 4.7- 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. PVDF, BT/PVDF filmlerinin TGA analiz sonuçları

Numune	T_{onset} (°C)	M_{onset} (%)	T_{max} (°C)	M_{max} (%)
PVDF	474	87	490	57
BT/PVDF 5	470	92	481	74
BT/PVDF 10	472	94	482	78
BT/PVDF 15	481	95	487	80

Çizelge 4.8. PVDF ve BT@45SiO₂/PVDF filmlerinin TGA analiz sonuçları

Numune	T_{onset} (°C)	M_{onset} (%)	T_{max} (°C)	M_{max} (%)
PVDF	474	87	490	57
BT@45SiO ₂ /PVDF 5	475	90	486	70
BT@45SiO ₂ /PVDF 10	477	93	487	77
BT@45SiO ₂ /PVDF 15	481	93	490	78

Çizelge 4.9. PVDF ve BT@50SiO₂/PVDF filmlerinin TGA analiz sonuçları

Numune	T_{onset} (°C)	M_{onset} (%)	T_{max} (°C)	M_{max} (%)
PVDF	474	87	490	57
BT@50SiO ₂ /PVDF 5	474	91	485	69
BT@50SiO ₂ /PVDF 10	476	93	486	77
BT@50SiO ₂ /PVDF 15	479	94	488	79

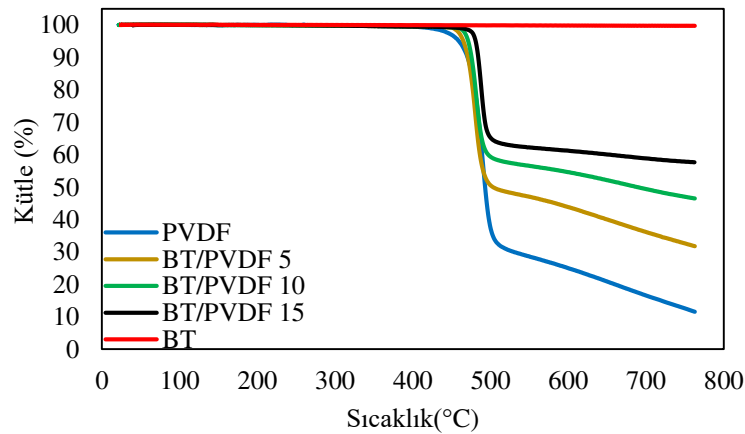
Çizelge 4.10. PVDF ve BT@60SiO₂/PVDF filmlerinin TGA analiz sonuçları

Numune	T_{onset} (°C)	M_{onset} (%)	T_{max} (°C)	M_{max} (%)
PVDF	474	87	490	57
BT@60SiO ₂ /PVDF 5	475	91	486	73
BT@60SiO ₂ /PVDF 10	477	93	487	77
BT@60SiO ₂ /PVDF 15	481	94	490	80

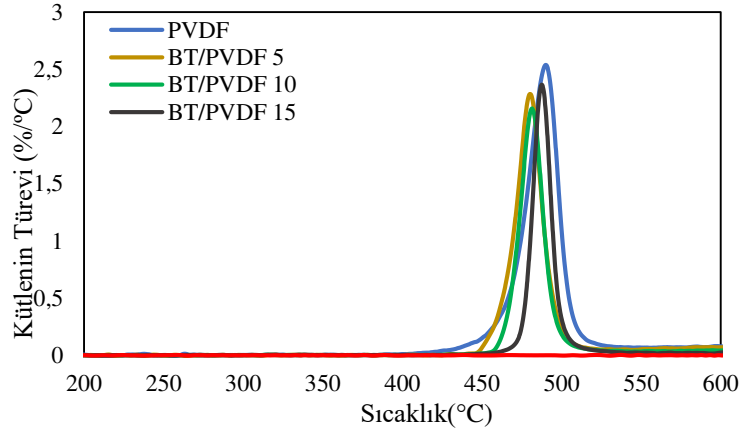
Çizelge 4.11. PVDF ve BT@75SiO₂/PVDF filmlerinin TGA analiz sonuçları

Numune	T _{onset} (°C)	M _{onset} (%)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)
PVDF	474	87	490	57
BT@75SiO ₂ /PVDF 5	470	90	482	64
BT@75SiO ₂ /PVDF 10	472	92	484	73
BT@75SiO ₂ /PVDF 15	473	93	489	78

BT partiküllerinin 800 °C'ye kadar %1 ağırlık kaybı vardır, bu sonuç BT parçacıklarının saf fazda olduğunu ve 800 °C'ye kadar düşük bir ağırlık kaybıyla birlikte yüksek bir termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi PVDF yaklaşık 450°C'ye kadar kararlılık göstermektedir. BT'nin %5-10-15 oranında hacimsel yüzdesi arttıkça ilk bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (T_{onset}) artmış ve bu sıcaklıktaki kütle (M_{onset}) değeri de artmıştır. Hacimce %15 oranında BT ve BT@SiO₂ dolgu içeren filmlerin T_{onset} ve T_{max} değerlerinin diğerlerinden yüksek olduğu göze çarpmıştır. PVDF ve BT/PVDF kütle kayıplarına ve bozunma sıcaklığına bakıldığında PVDF ve kompozitlerinin yüksek bir termal stabiliteye sahip olduğu görülmektedir. Tang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ağırlıkça %40 BT ilavesi ile maksimum bozunma sıcaklığındaki kütle miktarı saf polimer için %58 iken %73'e yükselmiştir [2]. Bizim çalışmamızda da artan BT derişimi ile M_{max} değerlerinin artması sonuçların tutarlılığını ve partiküllerin polimer içerisinde homojen bir biçimde dağıldığını doğrulamaktadır.



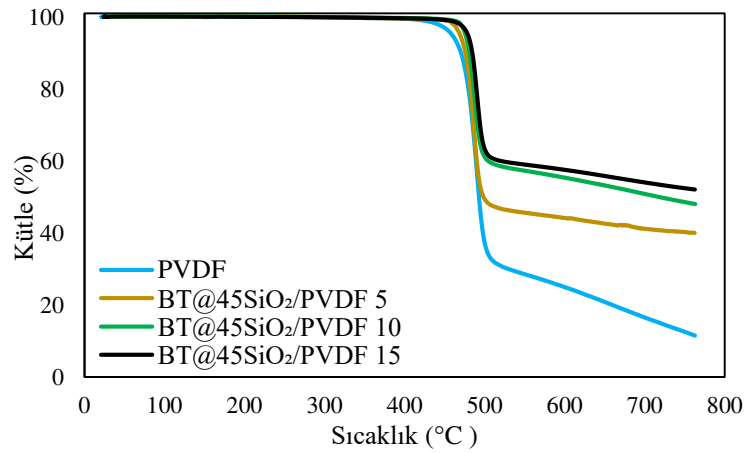
Şekil 4.19. PVDF, BT ve BT/PVDF'in TGA termogramı



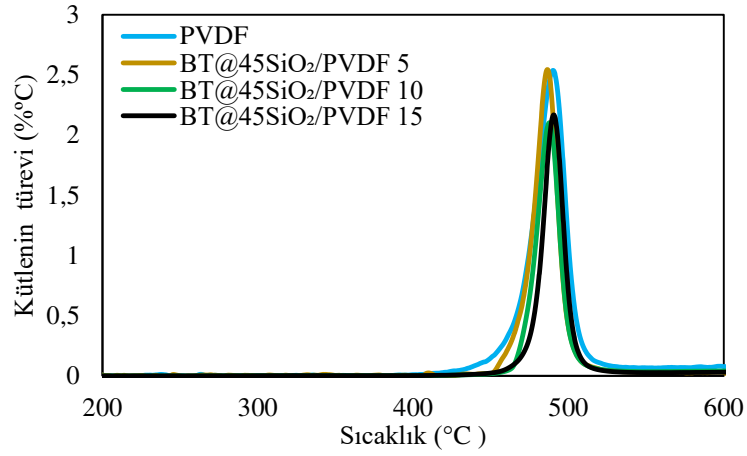
Şekil 4.20. PVDF, BT ve BT/PVDF'in DTA termogramı

Hacimce %5-%10-%15 oranında dolgu maddesi içeren BT@SiO₂/PVDF filmlerinin termogramları Şekil 4.21.–4.28.'de verilmiştir. TGA verileri incelendiğinde kompozitlerin T_{onset} değerlerinde saf PVDF'e göre artmalar görülmüştür. T_{onset} sıcaklığındaki kütle miktarlarının birbirine yakın değerler olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise BT'nin yüksek sıcaklıklarda kütle kaybına uğramamasıyla ilgilidir. Dolayısıyla BT miktarı arttıkça kütle kaybı da azalmıştır. BT'nin SiO₂ kaplanmasıyla T_{onset} değerlerinde genellikle artan BT oranıyla artış göstermesine rağmen %45-%50-%60-%75 BT@SiO₂/PVDF filmleri kendi aralarında karşılaştırıldığında termal dayanım özelliklerinde farklılıklar gözlenmemiştir.

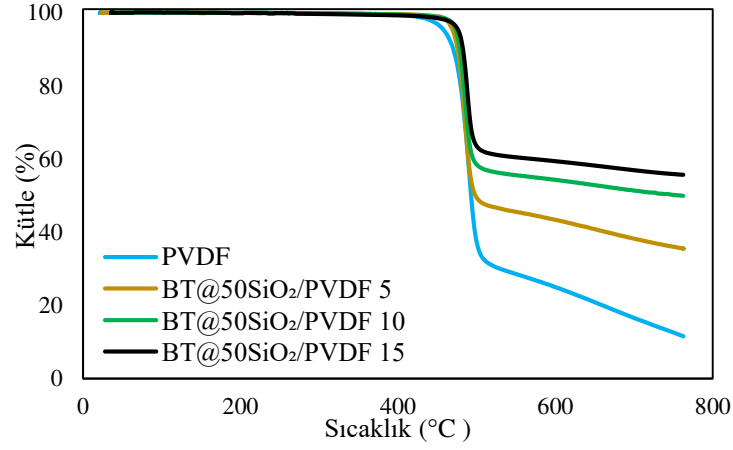
Elde edilen sonuçlar hazırlanan kompozitlerin yüksek termal kararlılığa sahip olması nedeni ile elektronik alanındaki yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme arayışında umut verici bileşenler olduğunu göstermektedir.



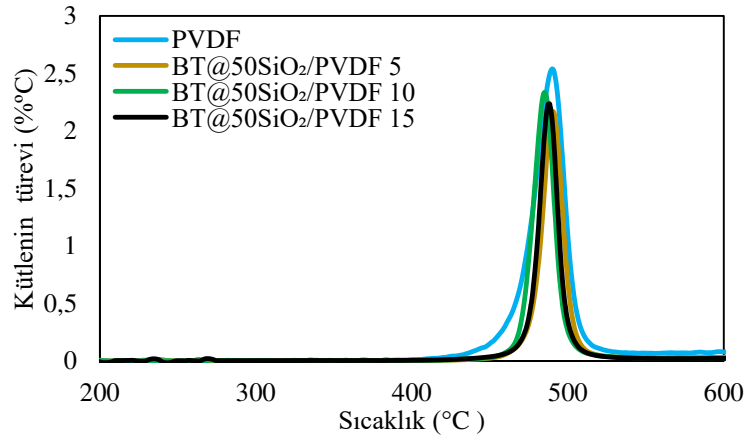
Şekil 4.21. PVDF, BT, BT@45SiO₂/PVDF filmlerinin TGA termogramı



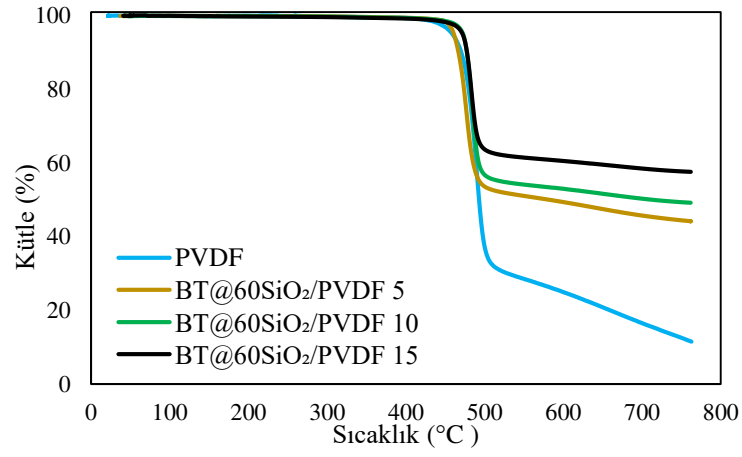
Şekil 4.22. PVDF, BT ve BT@45SiO₂/PVDF filmlerinin DTA termogramı



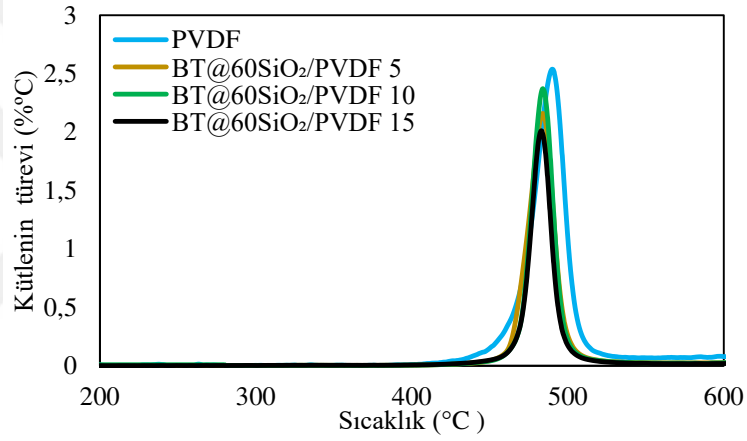
Şekil 4.23. PVDF, BT ve BT@50SiO₂/PVDF filmlerinin TGA termogramı



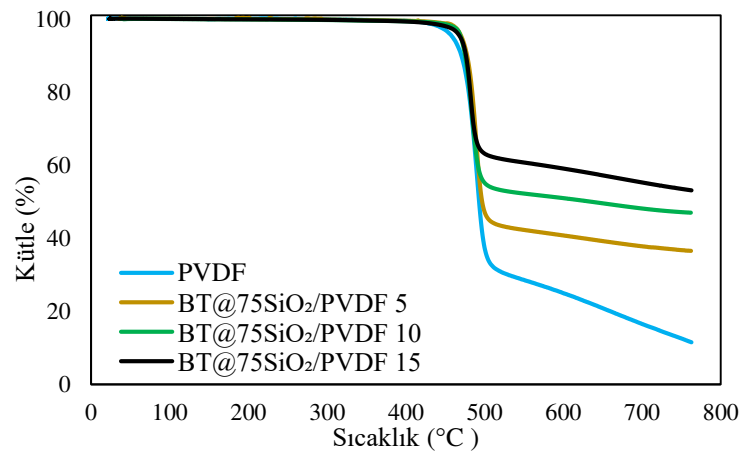
Şekil 4.24. PVDF, BT ve BT@50SiO₂/PVDF filmlerinin DTA termogramı



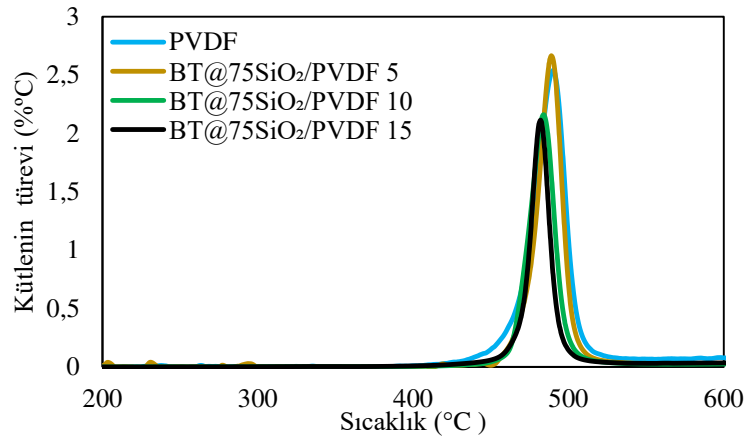
Şekil 4.25. PVDF, BT ve BT@60SiO₂/PVDF filmlerinin TGA termogramı



Şekil 4.26. PVDF, BT ve BT@60SiO₂/PVDF filmlerinin DTA termogramı



Şekil 4.27. PVDF, BT ve BT@75SiO₂/PVDF filmlerinin TGA termogramı



Şekil 4.28. PVDF, BT ve BT@75SiO₂/PVDF filmlerinin DTA termogramı

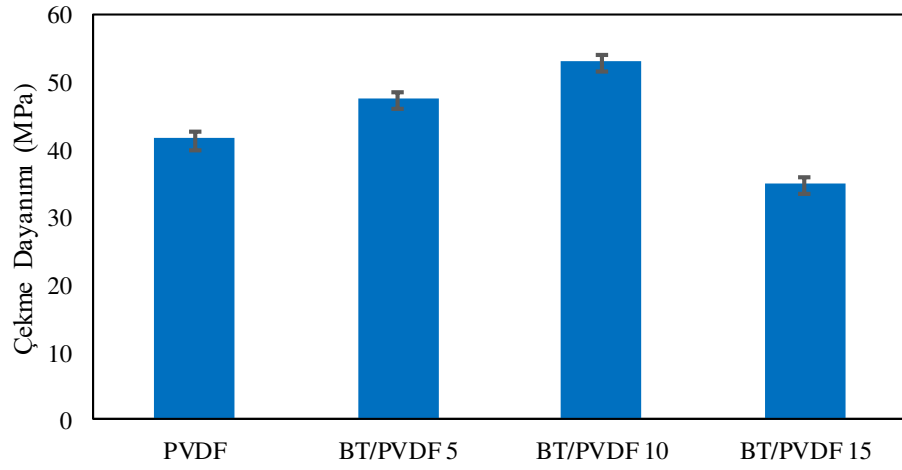
4.2.4. Çekme testi sonuçları

Filmlerin çekme dayanımları, Young modülleri ve kopma noktasındaki uzama değerleri Çizelge 4.12. ve Şekil 4.29.-4.43.'de verilmiştir. PVDF filminin çekme dayanımı 42 MPa, Young modülü 1309 MPa ve kopma noktasındaki uzama miktarı %10,4'tür. PVDF ve BT/PVDF filmleri incelendiğinde BT/PVDF %5-10-15 kompozit filmlerin çekme dayanımları; sırası ile 48, 53 ve 35 MPa, Young modülleri; 1587, 1751 ve 1155 MPa ve kopma noktasındaki uzama miktarları; 9,9, 9,3 ve 6,5 (%) olarak bulunmuştur. Çekme dayanımı ve elastik modülü gibi mekanik özellikler esas olarak fazlar arasındaki arayüzey uyumluluğuna bağlıdır. Dolgu maddesinin derişiminin artması ile matris ve dolgu maddesi arasındaki yüzey alanı büyümekte ve dolayısı ile yüzeysel etkileşim azalmaktadır. Böylece numuneleri çekmek için gereken birim alan başına düşen kuvvet, çekme gerilimi değerleri düşmektedir. Düşük BT konsantrasyonu (%5-10), gerilme kuvvetini arttırırken PVDF polimer zincirlerinin hareketliliğini sınırlamıştır. Bu nedenle polimerin esnekliği dolayısı ile kopmada uzama değerleri düşmüştür. Yüksek BT derişimi ise (%15) kompozitin mekanik özelliklerini zayıflatan güçlü faz ayrımına neden olmuştur. Fang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada P(VDF-TrFE) kopolimeri içerisine farklı derişimlerde BT eklenmiştir. BT derişimi ile kompozitlerin Young modüllerinde bir düşme görülmüştür [81]. Bunun nedeni olarak kristallenmedeki azalmanın sertliği azalttığı ve kompozit filmin daha düşük bir gerilimde kopmasına neden olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan BT ve polimer matris arasındaki zayıf etkileşim nedeni ile kompozitler içerisinde oluşan boşlukların çekme dayanımını azalttığı görüşünü savunmuşlardır.

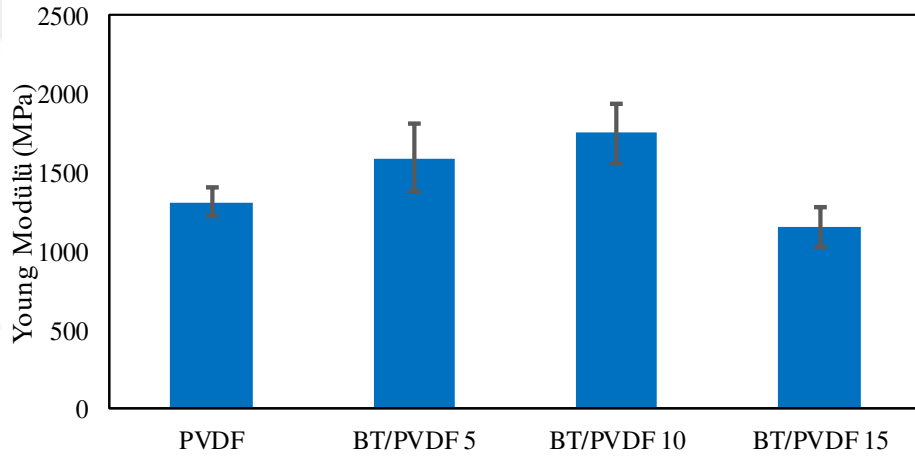
Çizelge 4.12. *Polimer kompozit filmlerin çekme testi sonuçları*

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)
PVDF	41,8±1,9	1309,0±92,6	10,4±0,6
BT/PVDF 5	47,7±1,5	1587,9±216,8	9,9±0,5
BT/PVDF 10	53,2±1,5	1751,2±190,5	9,3±1,8
BT/PVDF 15	34,9±1,3	1155,9±123,7	6,5±1,1
BT@45SiO₂/PVDF 5	43,1±2,0	1737,4±42,0	8,8±0,8
BT@45SiO₂/PVDF 10	47,0±5,9	1496,1±252,3	8,6±1,7
BT@45SiO₂/PVDF 15	31,2±4,0	1248,5±217,5	7,2±1,4
BT@50SiO₂/PVDF 5	44,9±1,9	1465,0±98,5	10,0±0,3
BT@50SiO₂/PVDF 10	47,5±3,8	1861,2±200,0	8,5±1,0
BT@50SiO₂/PVDF 15	44,9±1,9	1667,5±167,4	5,9±1,5
BT@60SiO₂/PVDF 5	45,8±1,8	1421,7±170,3	8,2±1,9
BT@60SiO₂/PVDF 10	47,1±4,8	1802,5±135,0	6,5±0,9
BT@60SiO₂/PVDF 15	43,1±2,5	1358,7±265,0	3,4±0,4
BT@75SiO₂/PVDF 5	44,4±2,7	1396,4±69,6	6,9±1,6
BT@75SiO₂/PVDF 10	47,9±1,6	1691,4±77,2	6,6±1,6
BT@75SiO₂/PVDF 15	43,5±3,5	1113,9±122,0	3,9±0,5

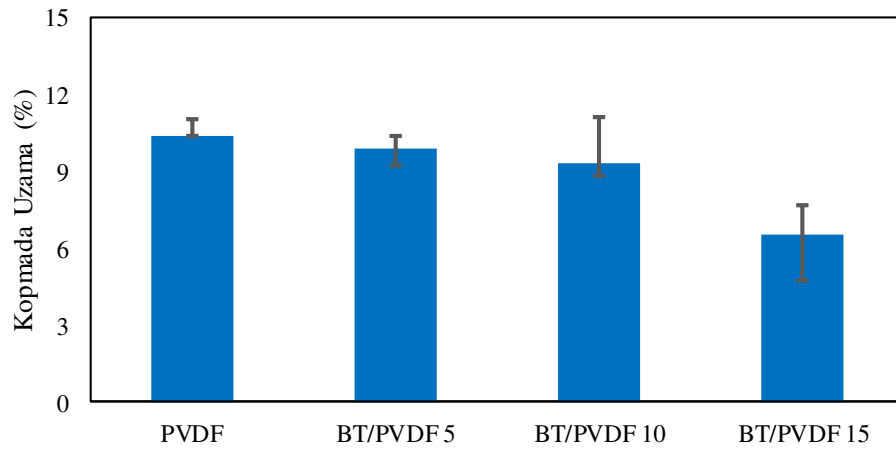
Tang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise BT partikül miktarının artmasıyla çekme dayanımının kademeli olarak azaldığı görülmüştür [81]. Bizim çalışmamızda ise hacimce %5-%10 oranında BT partikülleri içeren filmlerin çekme dayanımları kademeli olarak artarken %15 oranında BT partikülleri içeren filmlerde çekme dayanımlarında azalma meydana gelmiştir. Partikül derişiminin yüksek olması nedeni ile SEM görüntülerinde de görüldüğü üzere oluşan topaklanmalar çekme dayanımında düşüşe sebep olmaktadır. Ayrıca saf PVDF için %10,4 olan kopmada uzama miktarı %15 BT içeren kompozit filmde %6,5'e düşmüştür.



Şekil 4.29. PVDF ve BT/PVDF kompozitlerinin çekme dayanımı

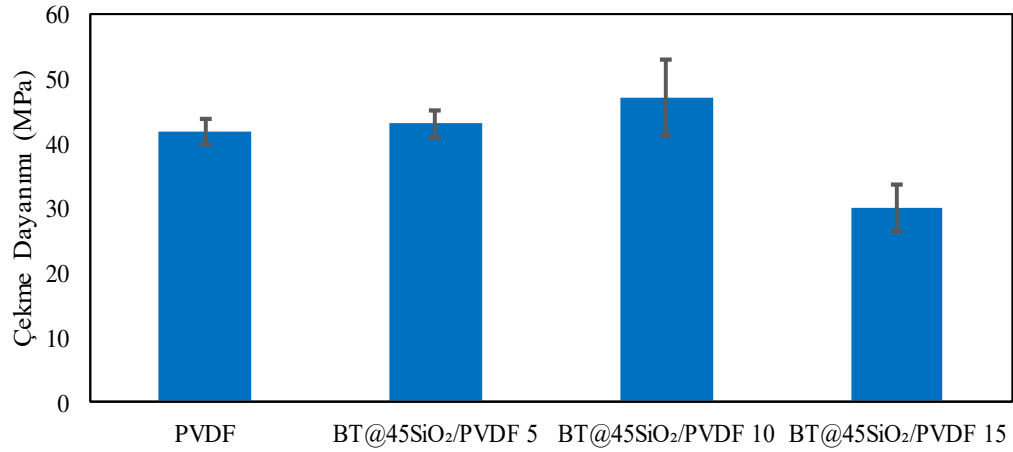


Şekil 4.30. PVDF ve BT/PVDF kompozitlerinin Young modülleri

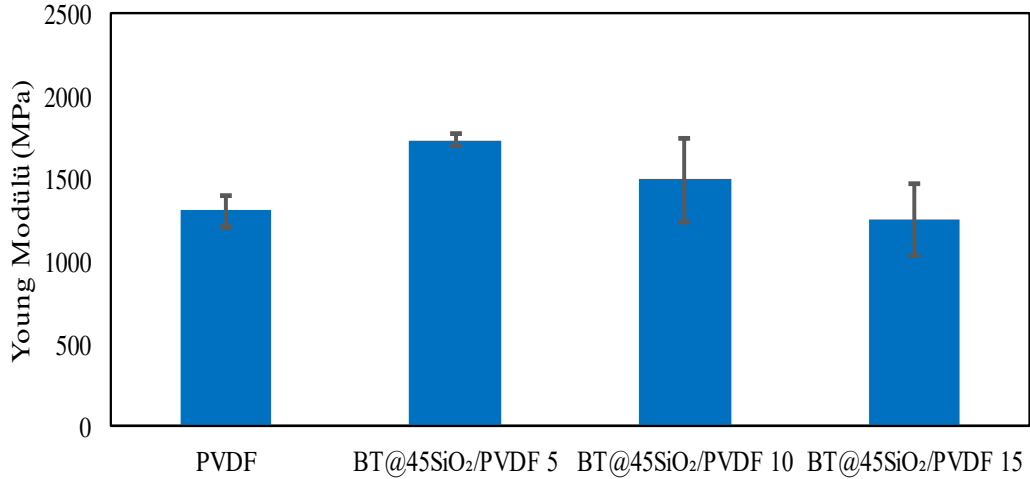


Şekil 4.31. PVDF ve BT/PVDF filmlerinde kopmada uzama (%)

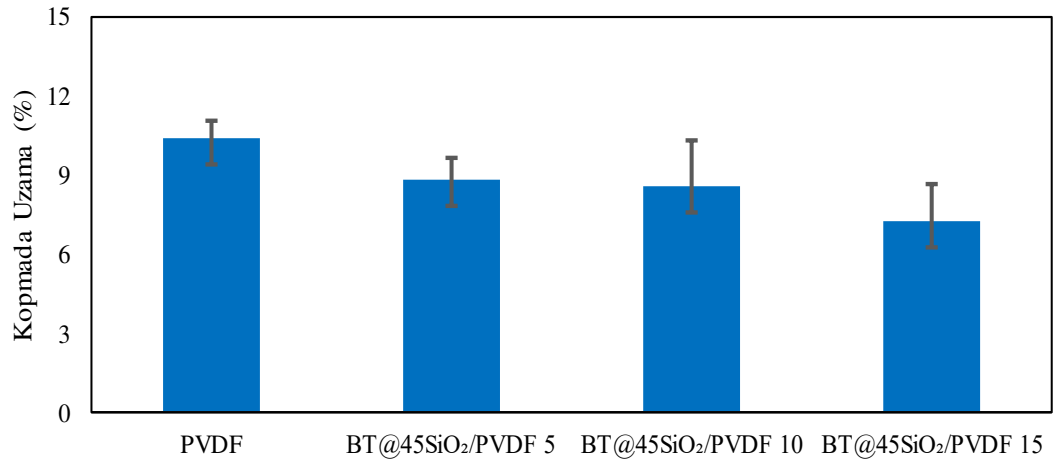
BT@45SiO₂/PVDF filmlerinin hacimce artan oranlarına göre (%5-10-15) çekme dayanımları sırası ile; 46, 47 ve 30 MPa olarak bulunmuştur. %5-10-15 oranlarındaki BT@45SiO₂/PVDF filmlerin Young modülü değerleri sırası ile; 1737, 1496 ve 1248 MPa'dır. Filmlerin kopmada uzama (%) değerleri sırası ile; 8,8, 8,6 ve 7,2 olarak bulunmuştur. BT/PVDF filmleriyle karşılaştırıldığında genel olarak çekme dayanımında azalma, Young modülü ve kopmada uzama değerlerinde ise yakın değerler görülmüştür.



Şekil 4.32. PVDF ve BT@45SiO₂/PVDF kompozitlerinin çekme dayanımları

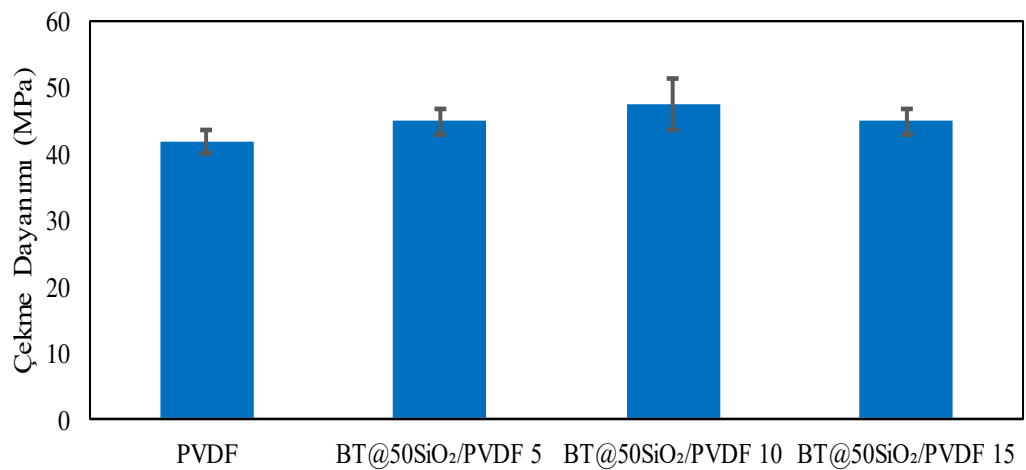


Şekil 4.33. PVDF ve BT@45SiO₂/PVDF kompozitlerinin Young modülleri

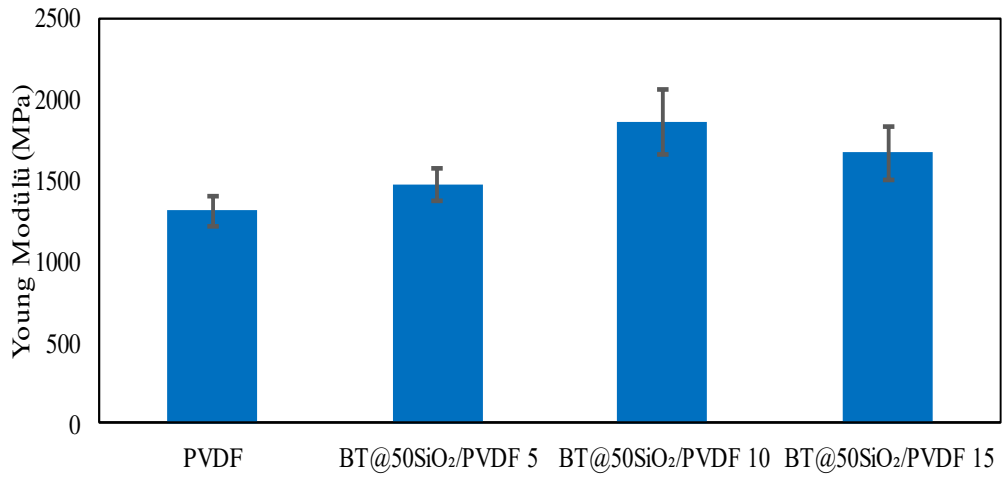


Şekil 4.34. PVDF ve BT@45SiO₂/PVDF kompozitlerinin kopmada uzama değerleri (%)

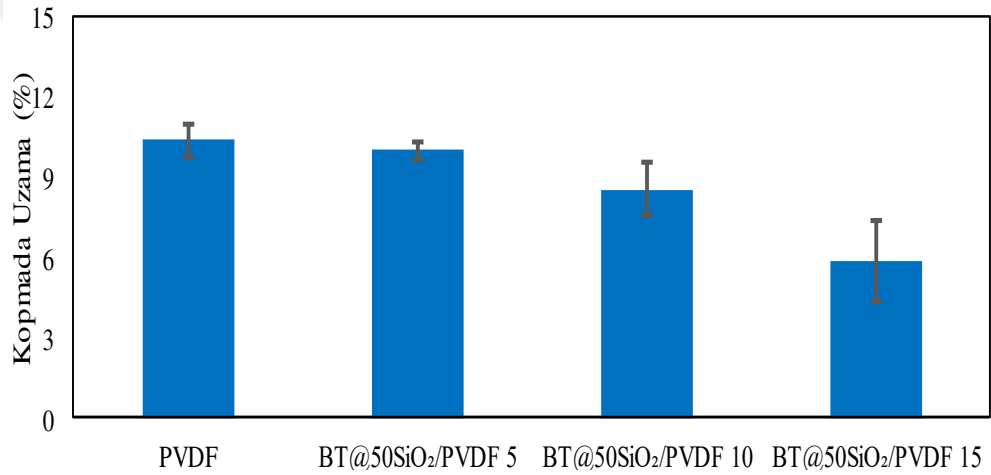
BT@50SiO₂/PVDF filmlerinin hacimce artan oranlarına göre (%5-10-15) çekme dayanımlarını sırası ile; 45, 47 ve 45 MPa olarak bulunmuştur. %5-10-15 oranlarındaki BT@50SiO₂/PVDF filmlerin Young modülü değerleri sırası ile; 1465, 1861 ve 1667 MPa'dır. Filmlerin kopmada uzama (%) değerleri; 10, 8,5 ve 5,9 olarak bulunmuştur. BT/PVDF filmleriyle karşılaştırıldığında genel olarak çekme dayanımında azalmalar, Young modülü değerlerinde ve kopmada uzama yüzdesinde yakın değerler görülmüştür. BT@45SiO₂/PVDF filmleriyle karşılaştırıldığında ise genel olarak çekme dayanımı ve Young modülü değerlerinde artma meydana geldiği gözlenmiştir



Şekil 4.35. PVDF, BT@50SiO₂/PVDF kompozitlerinin çekme dayanımları

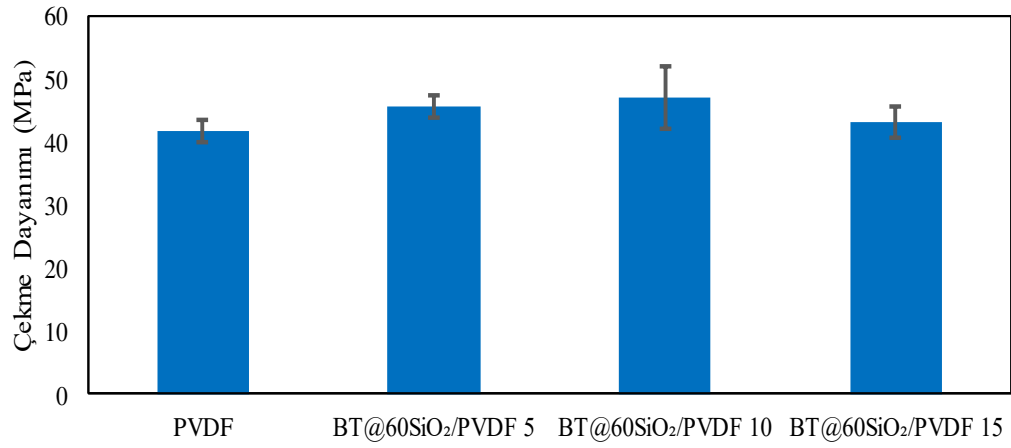


Şekil 4.36. PVDF, BT@50SiO₂/PVDF kompozitlerinin Young modülleri

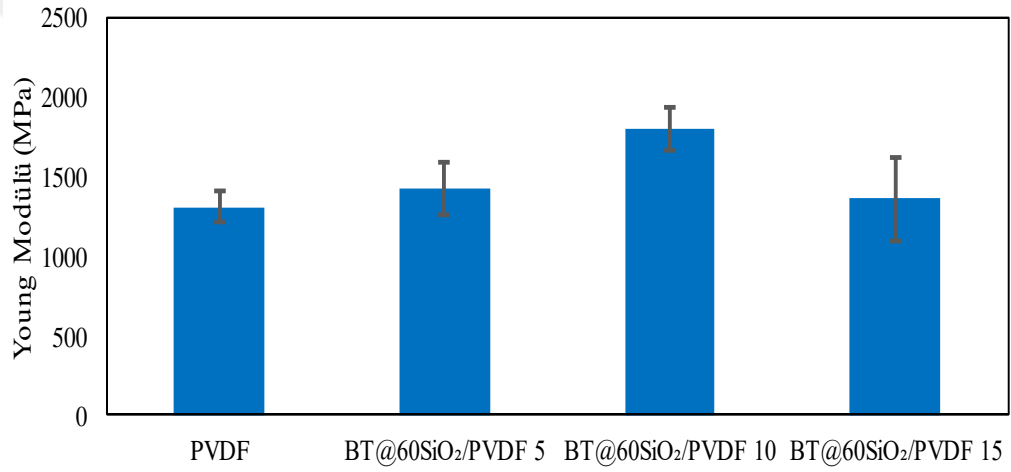


Şekil 4.37. PVDF, BT@50SiO₂/PVDF kompozitlerinin kopmada uzama değerleri (%)

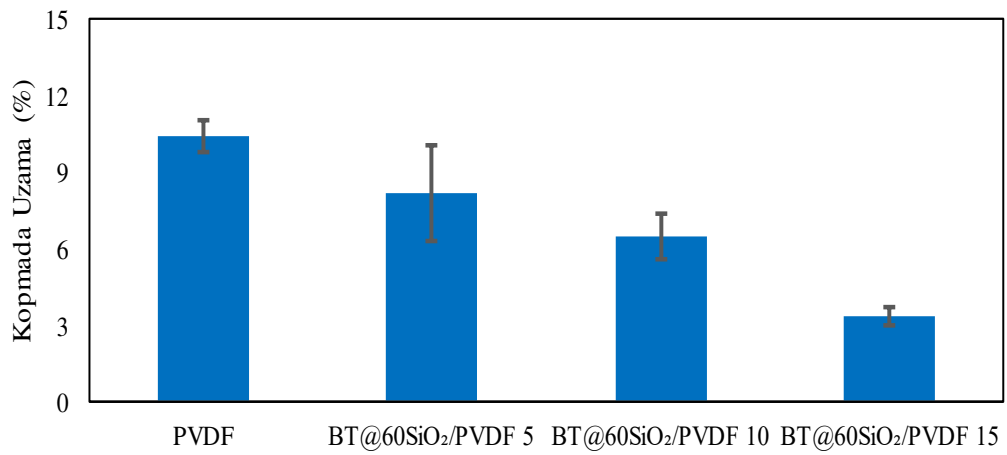
BT@60SiO₂/PVDF filmlerinin hacimce artan oranlarına göre (%5-10-15) çekme dayanımları sırasıyla; 46, 47 ve 43 MPa olarak bulunmuştur. %5-10-15 oranlarındaki BT@60SiO₂/PVDF filmlerinin Young modülü değerleri sırasıyla; 1421, 1802 ve 1359 MPa'dır. Filmlerin kopmada uzama (%) değerleri; 8, 6, ve 3 olarak bulunmuştur. BT/PVDF filmleriyle karşılaştırıldığında çekme dayanımları, Young modülü ve kopmada uzamada (%) düşüşler meydana geldiği ancak BT@50SiO₂/PVDF filmleriyle karşılaştırıldığında çekme dayanımı ve Young modülünde benzer değerler, kopmada uzama değerlerinde ise azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 4.38. PVDF, BT@60SiO₂/PVDF kompozitlerinin çekme dayanımları

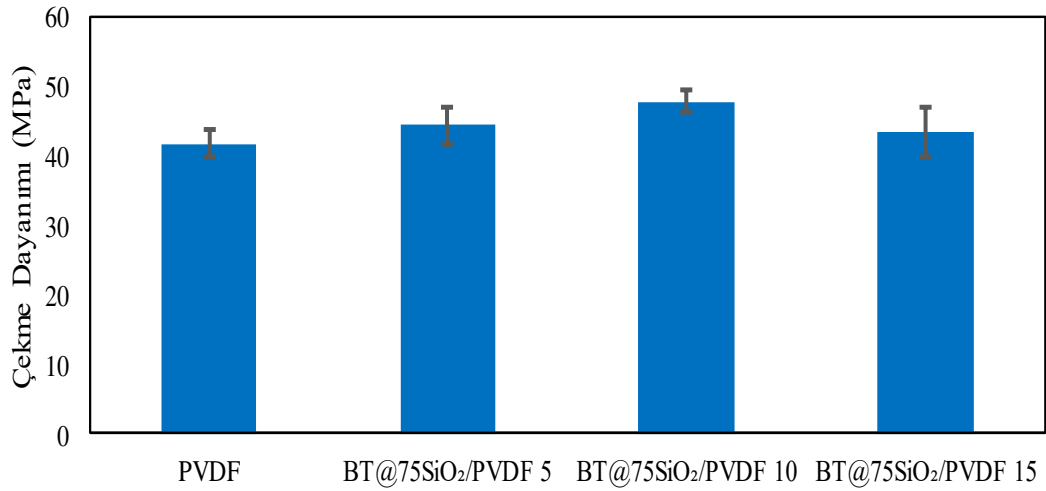


Şekil 4.39. PVDF, BT@60SiO₂/PVDF kompozitlerin Young modülleri

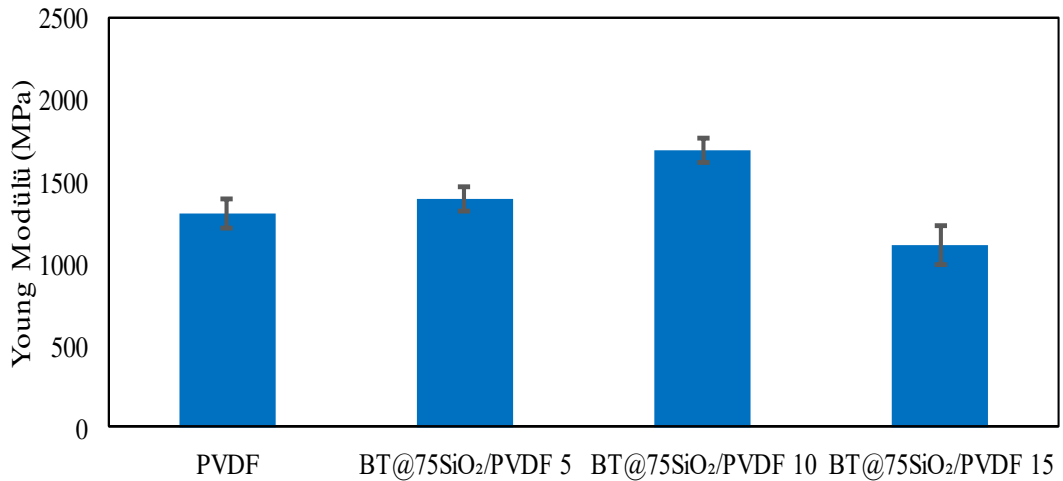


Şekil 4.40. PVDF, BT@60SiO₂/PVDF kompozitlerinin kopmada uzama değerleri (%)

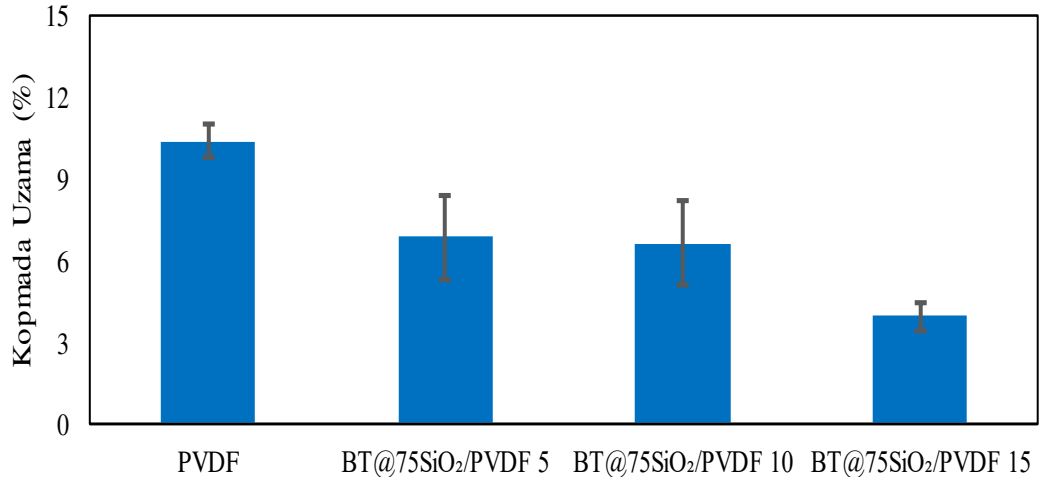
BT@75SiO₂/PVDF filmlerinin hacimce artan oranlarına göre (%5-10-15) çekme dayanımlarını sırasıyla; 44,4, 47,9 ve 43,5 MPa olarak bulunmuştur. %5-10-15 oranlarındaki BT@SiO₂/PVDF filmlerin Young modülü değerleri sırasıyla; 1396, 1691 ve 1114 MPa'dır. Filmlerin kopmada uzama (%) değerleri; 6,9, 6,6 ve 3,9 olarak bulunmuştur. BT/PVDF filmleriyle karşılaştırıldığında çekme dayanımları, Young modülü ve kopmada uzamada (%) düşüş meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 4.41. PVDF, BT@75SiO₂/PVDF kompozitlerinin çekme dayanımları



Şekil 4.42. PVDF, BT@75SiO₂/PVDF kompozitlerinin Young modülleri



Şekil 4.43. PVDF, BT@75SiO₂/PVDF kompozitlerinin kopmada uzama değerleri (%)

Sonuç olarak PVDF'e BT partikülleri eklenmesi ile çekme dayanımı ve Young modülü saf PVDF ile karşılaştırıldığında hacimce %5-%10 oranındaki filmlerde artmış ancak %15 oranındaki filmlerde ise azalma meydana geldiği görülmüştür. Kopmada uzama değerleri ise tüm BT içeren filmlerde saf PVDF'e göre azalmıştır.

BT partiküllerinin SiO₂ kaplanmasıyla elde edilen BT@SiO₂/PVDF filmlerinin BT/PVDF filmlerine kıyasla çekme dayanımları genellikle az da olsa düşmüş fakat kaplanan SiO₂ miktarının önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak özellikle BT@50SiO₂/PVDF filmlerinde en yüksek Young modülü değerine ulaşıldığı görülmüştür. Saf PVDF için bu değer 1309 MPa iken BT@50SiO₂/PVDF 10 filminde 1861 MPa'a yükselmiştir. Ayrıca BT@SiO₂/PVDF filmlerinin saf PVDF ve BT/PVDF filmleriyle kıyasla kopmada uzama miktarlarında bir azalma olduğu gözlenmiştir.

4.2.5. Dielektrik testlerin sonuçları

PVDF, BT/PVDF ve BT@SiO₂/PVDF filmlerinin 10²-10⁶ Hz frekans aralıklarında ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri Çizelge 4.13.- 4.14.'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. *Filmlerin ölçülen dielektrik sabitleri*

Filmler	100 Hz	1000 Hz	10000 Hz	100000 Hz	1000000 Hz
PVDF	10,8±0,41	10,2±0,23	9,8±0,55	9,5±0,2	7,1±0,06
BT/PVDF 5	14,2±1,1	12,5±0,45	12,3±0,51	11,6±0,68	8,1±0,26
BT/PVDF 10	16,2±1,23	14,2±3,25	14,1±0,51	13,7±0,95	8,3±1,65
BT/PVDF 15	18,7±2,8	18,3±0,64	14,5±0,87	14,1±2,1	9,8±1,65
BT@45SiO₂/PVDF 5	14,6±0,89	13,2±0,72	13,2±0,1	13,2±1,01	8,6±0,9
BT@45SiO₂/PVDF 10	17,7±0,73	15,4±0,21	15,4±0,24	14,8±0,28	10,6±1,14
BT@45SiO₂/PVDF 15	21,4±0,98	20,4±0,14	19,6±0,69	16,6±2,03	10,5±1,23
BT@50SiO₂/PVDF 5	14,7±0,13	13,8±1,65	13,4±0,97	12,6±1,04	8,5±1,39
BT@50SiO₂/PVDF 10	18,5±0,48	17,3±0,94	14,9±0,24	14,9±1,3	9,8±0,15
BT@50SiO₂/PVDF 15	22,8±0,78	20,4±0,45	20,1±0,57	19,1±0,29	11,6±0,37
BT@60SiO₂/PVDF 5	14,7±0,56	13,9±1,013	13,9±0,92	12,9±0,72	8,6±0,67
BT@60SiO₂/PVDF 10	18,5±0,95	18,1±0,88	15,1±0,57	16,0±0,75	10,5±0,63
BT@60SiO₂/PVDF 15	24,5±3,52	21,2±3,7	20,7±1,38	19,2±1,44	12,1±0,15
BT@75SiO₂/PVDF 5	16,5±3,4	15,6±1,3	15,3±0,56	14,7±1,4	8,8±0,52
BT@75SiO₂/PVDF 10	19,0±1,94	18,6±1,01	17,1±0,33	16,4±0,4	11,4±0,97
BT@75SiO₂/PVDF 15	24,8±1,24	22,8±0,88	21,01±1,4	19,5±0,77	12,9±1,0

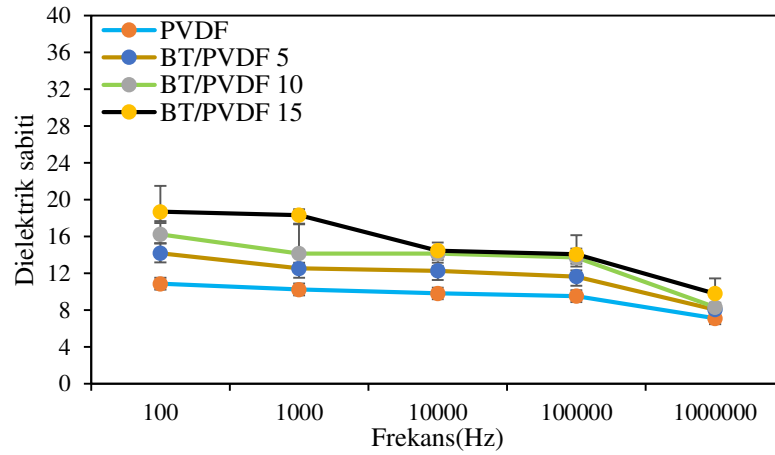
Çizelge 4.14. *Filmlerin dielektrik kayıp değerleri*

Filmler	100 Hz	1000 Hz	10000 Hz	100000 Hz	1000000 Hz
PVDF	0,024±0,001	0,025±0,001	0,029±0,002	0,048±0,002	0,053±0,002
BT/PVDF 5	0,032±0,002	0,034±0,001	0,039±0,001	0,049±0,001	0,080±0,001
BT/PVDF 10	0,033±0,006	0,029±0,001	0,044±0,004	0,070±0,002	0,085±0,002
BT/PVDF 15	0,038±0,008	0,042±0,014	0,046±0,001	0,081±0,001	0,099±0,002
BT@45SiO₂/PVDF 5	0,043±0,002	0,053±0,01	0,05±0,003	0,080±0,004	0,104±0,008
BT@45SiO₂/PVDF 10	0,044±0,002	0,055±0,001	0,063±0,001	0,088±0,004	0,118±0,007
BT@45SiO₂/PVDF 15	0,047±0,004	0,056±0,002	0,066±0,004	0,092±0,012	0,121±0,005
BT@50SiO₂/PVDF 5	0,041±0,002	0,043±0,003	0,049±0,003	0,064±0,005	0,084±0,006
BT@50SiO₂/PVDF 10	0,055±0,002	0,057±0,014	0,065±0,001	0,073±0,006	0,088±0,002
BT@50SiO₂/PVDF 15	0,062±0,001	0,066±0,001	0,071±0,0,01	0,073±0,014	0,095±0,001
BT@60SiO₂/PVDF 5	0,040±0,001	0,043±0,001	0,046±0,001	0,060±0,001	0,084±0,002
BT@60SiO₂/PVDF 10	0,052±0,002	0,056±0,003	0,056±0,001	0,068±0,002	0,086±0,002
BT@60SiO₂/PVDF 15	0,063±0,006	0,065±0,004	0,066±0,002	0,073±0,002	0,090±0,003
BT@75SiO₂/PVDF 5	0,035±0,001	0,039±0,001	0,042±0,001	0,057±0,001	0,081±0,001
BT@75SiO₂/PVDF 10	0,042±0,001	0,046±0,001	0,050±0,016	0,060±0,002	0,083±0,002
BT@75SiO₂/PVDF 15	0,045±0,001	0,050±0,003	0,056±0,007	0,076±0,004	0,096±0,001

BT/PVDF kompozit filmlerinin dielektrik sabitleri Şekil 4.44.'de verilmiştir. Saf polimerin 10² Hz'deki dielektrik sabiti 10,8 ve 10⁶ Hz'deki değeri ise 7,1'dir. BT/PVDF filmlerinin dielektrik sabitleri incelendiğinde, aynı frekans aralığında BT'nin artan hacmi ile dielektrik sabitinin arttığı görülmektedir. BT'nin dielektrik sabiti polimere göre daha yüksek olduğu için bu beklenen bir sonuçtur. Örneğin hacimce %5 oranında BT içeren kompozit filmlerin 10² Hz'deki dielektrik sabiti değeri 14,2 iken %15 oranında BT içeren kompozit filmlerin dielektrik sabiti 18,7'e kadar yükselmiş olduğu görülmüştür. %5 ve %15 BT içeren filmlerin 10⁶ Hz'deki dielektrik sabiti sırayla; 8,1 ve 9,8'dur. Artan frekans değeriyle birlikte dielektrik değerinin azalmasının sebebi, düşük frekans değerlerinde yüzeydeki yüklerin hareketlerini tamamlamaları için daha çok zaman

olması; yüksek frekanslarda ise buna yeterli zaman olmamasıdır. Kompozitlerdeki güçlü frekans bağımlılığına sahip dielektrik sabiti değerleri dolgu maddesi ve matris arasındaki hem dielektrik hem de elektriksel özellikteki büyük farkların neden olduğu güçlü arayüz polarizasyon sürecini göstermektedir [41].

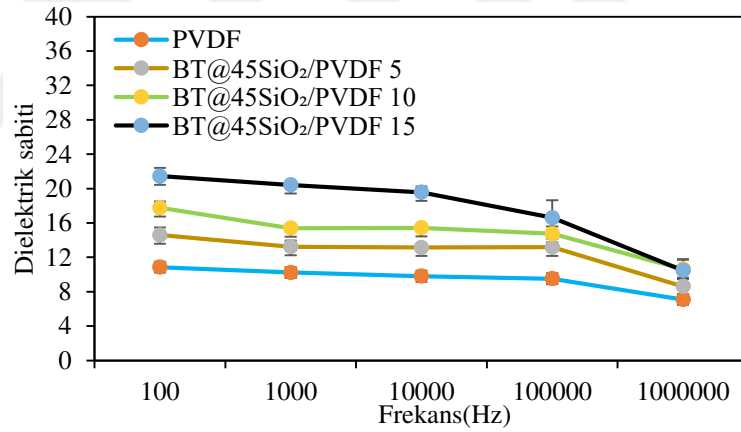
Baryum titanat eklenen PVDF kompozit filmlerin, artan dolgu maddesiyle birlikte dielektrik sabitinde aynı frekans değerinde artışlar olduğu gözlemlenmiştir. BT'nin zaten iyi bir dielektrik dolgu maddesi olduğu bilinmektedir. Ayrıca, DSC analizlerinde gözlenen saf PVDF'e BT eklenmesi ile kristallenmenin azalmasının da dielektrik sabitinin artmasına etkisi olduğu söylenebilir. Kristallenmenin azalması ile amorf zincirlerin rastgele düzensizliği artar. PVDF'in yapısındaki amorf, düzensiz bölge dielektrik davranıştan sorumlu OH gruplarını içerir. Kristallik derecesinde bir azalma veya kristal bölgede düzensiz bölgelerin oluşumu, OH gruplarının hareket serbestliğinin artmasına neden olur. Bunun nedeni, düzensiz bölgelerde, dipolar veya moleküler polarizasyonun, bitişik moleküllerin yakınlığı ve konfigürasyonundan etkilenmesidir; sonuç olarak, kristallenmedeki bir azalma, daha yüksek bir dielektrik sabiti elde edilmesine neden olur [79].



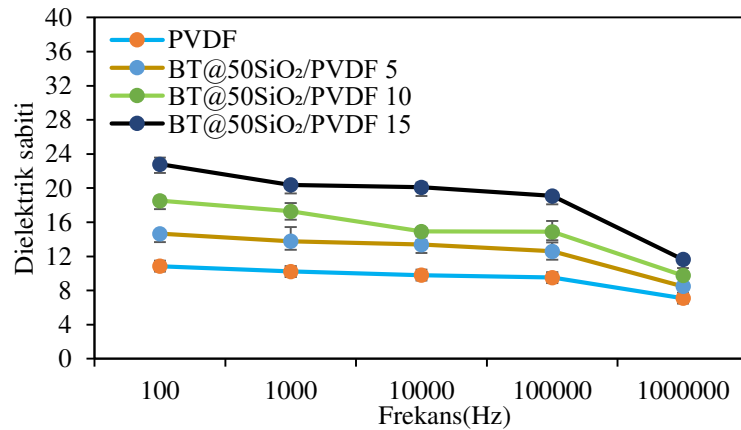
Şekil 4.44. PVDF, BT/PVDF kompozitlerinin dielektrik sabitleri

BT@SiO₂/PVDF filmlerin dielektrik sabitleri Şekil 4.45-4.48.'de verilmiştir. BT@45SiO₂/PVDF, BT@50SiO₂/PVDF, BT@60SiO₂/PVDF, BT@75SiO₂/PVDF filmlerinin hacimce %5 BT içeren kompozitler kıyaslandığında, 10² Hz'deki dielektrik sabitleri sırayla 14,6, 14,7, 14,7, 16,5 ve yine aynı filmlerin 10⁶ Hz'deki dielektrik sabitleri sırayla, 8,6, 8,5, 8,6, 8,8 'dir. Frekans değerinde artma ile birlikte dielektrik

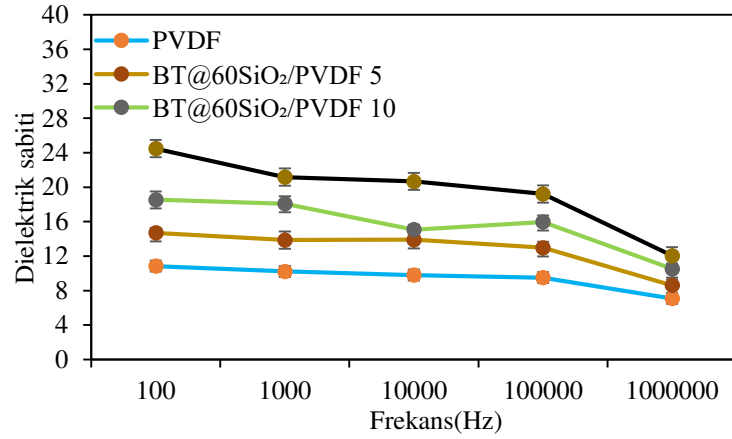
değerlerinde azalmalar görülmektedir. Farklı oranlarda SiO_2 ile kaplanan $\text{BT@SiO}_2/\text{PVDF}$ filmleri incelendiğinde düşük dielektrik sabitine ve iyi yalıtım özelliğine sahip olan SiO_2 , kompozitlerde dielektrik sabitinin artmasına neden olmuştur. $\text{BT@SiO}_2/\text{PVDF}$ filmlerinde SiO_2 miktarı artmasıyla birlikte filmlerde dielektrik sabitinin artması, polimer ve BT arasında güçlü bir ara yüzey oluştuğunu göstermektedir [72]. SEM analizinde de görüldüğü gibi BT üzerindeki SiO_2 kaplama yaklaşık olarak 10 nm'dir. Literatürde yapılan farklı araştırmalarda SiO_2 tabaka kalınlığı arttıkça dielektrik özelliklerde azalma meydana gelmiştir [82]. Zhang ve arkadaşları SiO_2 tabaka kalınlığı arttıkça dielektrik özelliklerde azalma olmasını kompozitlerde mikro kapasitör modeli ile açıklamışlardır. Bu modelde, BT partikülleri elektrot ve polimer matris de aralarında dielektrik katman görevi görmektedir. SiO_2 tabaka kalınlığı arttıkça BT partikülleri arasındaki aralık büyümekte, dielektrik katsayısı düşmektedir [44]. Ancak bizim çalışmamızda SiO_2 arttıkça dielektrik katsayısının arttığı görülmüştür.



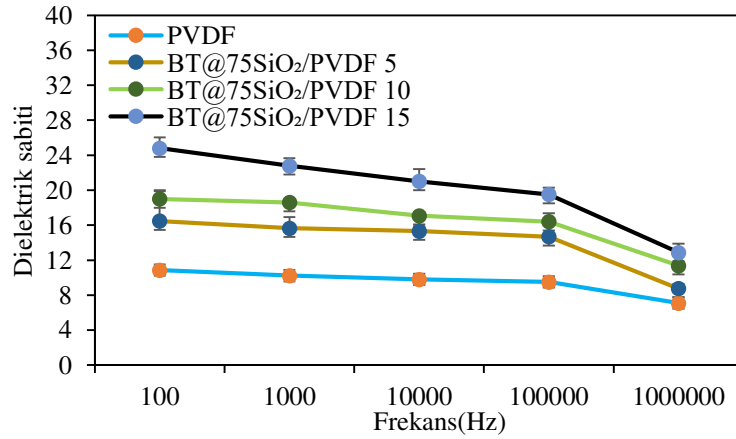
Şekil 4.45. PVDF ve $\text{BT@45SiO}_2/\text{PVDF}$ kompozitlerinin dielektrik sabitleri



Şekil 4.46. PVDF ve $\text{BT@50SiO}_2/\text{PVDF}$ kompozitlerinin dielektrik sabitleri



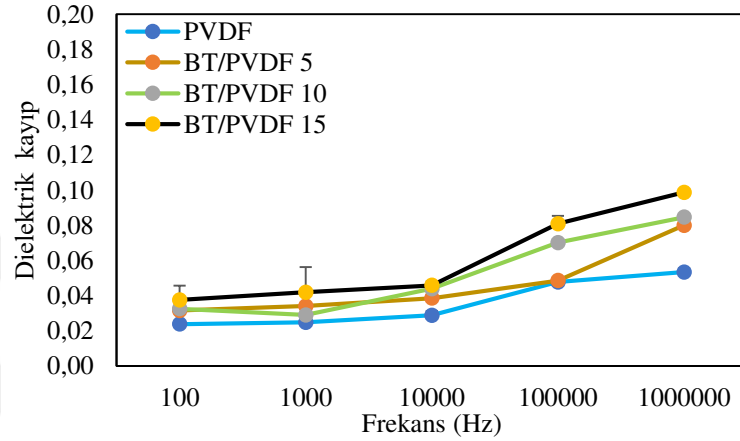
Şekil 4.47. PVDF ve BT@60SiO₂/PVDF kompozitlerinin dielektrik sabitleri



Şekil 4.48. PVDF ve BT@75SiO₂/PVDF kompozitlerinin dielektrik sabitleri

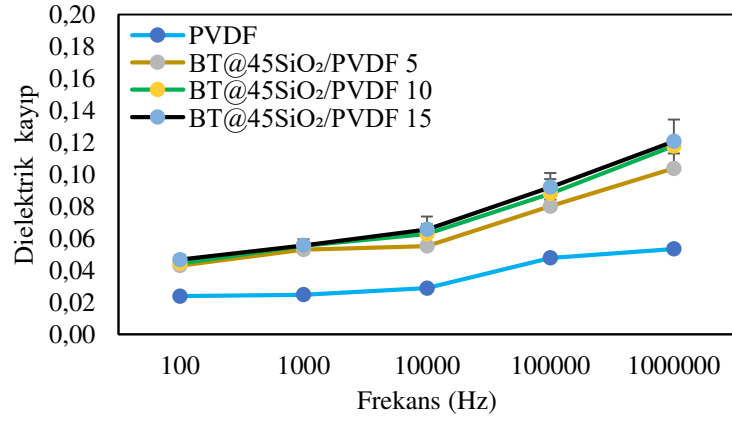
Saf PVDF filminin 10^2 Hz'deki dielektrik kayıp değeri 0,024 ve 10^6 Hz'deki değeri ise 0,053'tür. BT/PVDF kompozit filmlerinin dielektrik kayıp değerleri Şekil 4.49.'da verilmiştir. Hacimce %5 oranında BT içeren BT/PVDF kompozit filmlerinin 10^2 Hz'deki dielektrik kayıp değeri 0,032 iken yine aynı filmlerin 10^6 Hz'deki değeri ise 0,080'dir. Hacimce %15 oranında BT içeren kompozit filmlerinin 10^2 Hz'deki dielektrik kayıp değeri 0,038 iken yine aynı filmlerin 10^6 Hz'deki değeri ise 0,099'dur. Farklı bir çalışmada PVDF'e ağırlıkça %40 modifiye BT eklenmesiyle dielektrik kayıp 0,023 olarak bulunmuştur [2]. Bizim çalışmamızda elde edilen değerler saf PVDF'in değerinin üstündedir. En yüksek oranda (hacimce %15) BT eklenmesiyle dielektrik kayıp değeri 100 Hz'de 0,038'e ulaşmıştır. Literatürde BT dolgu maddelerinin kullanılması ile PVDF polimerinin kristallerinin küçüldüğü böylece polimer matrisindeki

dipollerin ters çevrilmesi nedeniyle dielektrik kayıpların azalmasına neden olduğu belirtilmiştir [83]. Yüksek konsantrasyonda partiküller kompozitlerde daha fazla iletim kaybına yol açan topaklaşmaya neden olabilir. Bu çalışmada artan baryum titanat miktarıyla ve frekans değeriyle birlikte dielektrik kayıp değerlerinin de arttığı görülmüştür.

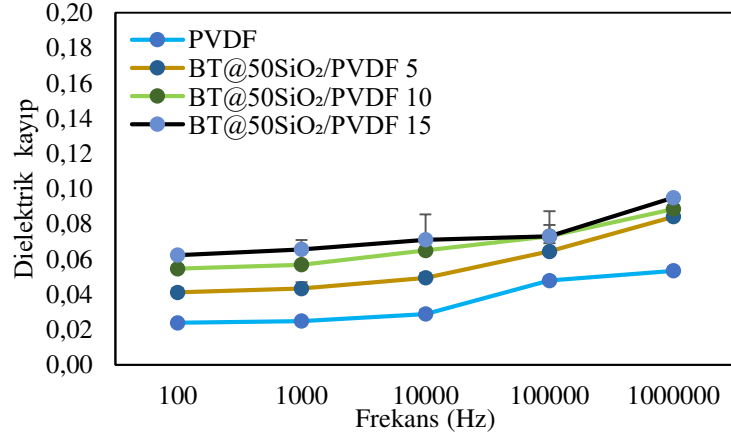


Şekil 4.49. PVDF, BT/PVDF kompozitinin dielektrik kayıp değerleri

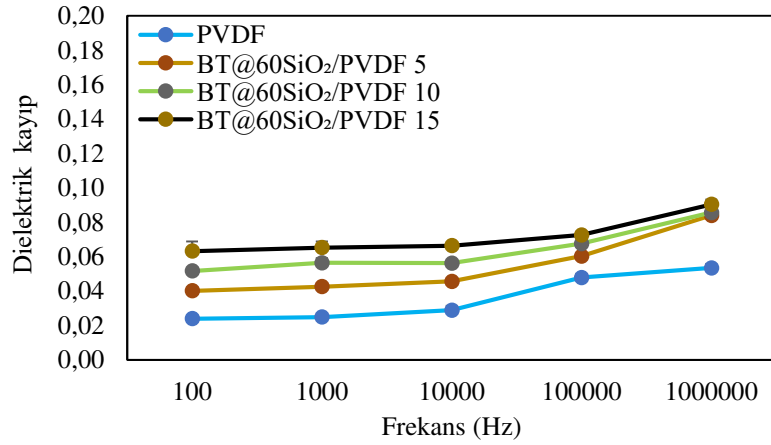
%45-%50-%60-%75 BT@SiO₂/PVDF filmlerin dielektrik kayıp değerleri Şekil 4.50-4.53’de verilmiştir. Düşük frekans aralığında genellikle 0,05’in altında dielektrik kayıpların görüldüğü ve SiO₂ kabuk kalınlığının artmasıyla birlikte dielektrik kayıp değerlerinin de arttığı görülmüştür. Literatür çalışmalarında kompozitlerin düşük frekans aralığında düşük dielektrik kaybına sahip olduğu ve dielektrik kaybının SiO₂ kabuk kalınlığının artmasıyla yavaş yavaş azaldığı belirtilmiştir [83]. İyi yalıtım özelliğine sahip olan SiO₂ kabuğu, BT partikülleri arasında doğrudan teması önleyen ve böylece yük taşıyıcılarının göçünü azaltan bir yalıtım ara yüzü görevi görmüştür [41]. Yapılan çalışmalarda BT/SiO₂ ve BT partiküllerinin kompozitleri arasında dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinde önemli bir fark görülmesi de bizim çalışmamızda artan partikül miktarı ile dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değeri artmıştır [83].



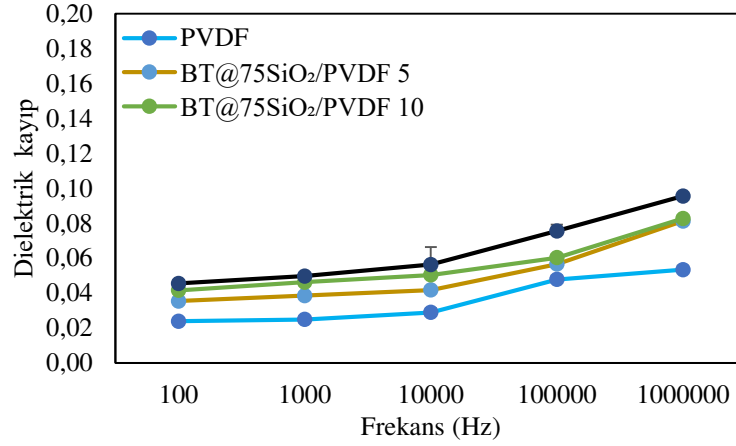
Şekil 4.50. PVDF ve BT@45SiO₂/PVDF kompozitinin dielektrik kayıp değerleri



Şekil 4.51. PVDF ve BT@50SiO₂/PVDF kompozitinin dielektrik kayıp değerleri



Şekil 4.52. PVDF ve BT@60SiO₂/PVDF kompozitinin dielektrik kayıp değerleri



Şekil 4.53. PVDF ve BT@75SiO₂/PVDF kompozitinin dielektrik kayıp değerleri

4.2.6. Temas açısı analizi sonuçları

PVDF, BT/PVDF ve BT@SiO₂/PVDF filmlerinin temas açısı ölçüm değerleri Çizelge 4.15’de verilmiştir. Katı yüzeyler üzerinde oluşturulan sıvı damlalarının temas açısı değerleri hesaplanarak yüzeyde kimyasal heterojenliğin olup olmadığı tespit edilmiştir. Heterojen bir yüzeyde su damlası oluşturulduğu zaman, hidrofobik bölge sıvı ilerlerken temas çizgisinin hareketine takılır ve temas açısı artar. Su gerilerken ise, hidrofilik bölgeler temas çizgisinin akan hareketini geri çeker ve temas açısı azalır [84].

Partikül ve matris arasında kombinasyon için iyi ıslanabilirlik gereklidir, çünkü “temas” uyumluluğu şarttır. İnorganik BT ve organik PVDF arasındaki yüzey enerji farkı, çözelti içindeki parçacıklar arasında zayıf ıslanabilirlik ile ifade edilir ve çoğu kez kompozitte ara yüzey hatalarıyla sonuçlanır [85].

PVDF filminin temas açısı 79° bulunmuştur. Bu sonuç literatür değerleriyle uyumludur. Genellikle damlanın yüzeyle oluşturduğu temas açısı 90°’den küçük olduğu durumlarda yapının su-severliği yüksek kabul edilmektedir. Saf PVDF ile karşılaştırıldığında BT eklenmesi ile temas açısının arttığı görülmektedir. Artan SiO₂ miktarıyla oluşan OH fonksiyonel grupları %10 ve %15 oranında BT@SiO₂ içeren kompozitlerde temas açısı değerlerini BT/PVDF kompozitlerine göre az da olsa düşürmüştür.

Çizelge 4.15. *Kompozit filmlerin BT miktarıyla değişen temas açıları*

	%0	%5	%10	%15
PVDF	79° ±1,8°	-	-	-
BT/PVDF	-	80°±0,9°	86° ±0,9°	84°±0,1°
BT@45SiO₂/PVDF	-	81°±1,3°	83°±1,4°	81°±1,6°
BT@50SiO₂/PVDF	-	81°±0,3°	84°±0,4°	80°±1,3°
BT@60SiO₂/PVDF	-	83°±0,4°	85°±1,2°	81°±0,6°
BT@75SiO₂/PVDF	-	82°±0,8°	84°±0,2°	81°±0,1°

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında, polimer matris olarak PVDF ve seramik dolgu maddesi olarak BT seçilerek polimer kompozitler elde edilmiştir. PVDF ile BT partikülleri arasında güçlü bir ara yüzey oluşturarak dielektrik ve mekanik özelliklerini güçlendirmek için BT yüzeyi SiO_2 ile kaplanmıştır. Öncelikle BT partikülleri farklı oranlarda (hacimce %45-%50-%60-%75) TEOS ile muamele edilerek BT@SiO_2 partikülleri üretilmiştir. BT ve elde edilen BT@SiO_2 partiküllerine FTIR, XRD, Zeta Potansiyeli, TEM analizleri yapılmıştır. PVDF filmi, farklı hacim oranlarında BT/PVDF ve son olarak SiO_2 kaplanan BT partikülleri ile elde edilen $\text{BT@SiO}_2/\text{PVDF}$ filmlerinin SEM, DSC, TGA, çekme testi, dielektrik testleri ve temas açısı analizleri yapılarak karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

FTIR analizleri sonucunda, BT partiküllerinin yüzeyine kaplanan SiO_2 'nin yapmış olduğu Si-O-Si ve Ti-O-Si bağlarının oluştuğu görülmüştür. Bütün pikler ilgili literatürden elde edilen değerlere uygun olarak bulunmuştur. SiO_2 miktarı arttıkça pikler belirginleşmiş ve BT partiküllerinin SiO_2 ile başarılı bir şekilde kaplandığı görülmüştür.

XRD analizlerinde SiO_2 kaplama miktarındaki artışın BT'nin kristal yapısını etkilemediği ve bundan dolayı XRD spektrumunda önemli bir değişiklik meydana gelmediği belirlenmiştir. XRD spektrumlarında SiO_2 'e ait bir pik görülmemiştir. SiO_2 pikinin görülmemesinin sebebi BT üzerinde çok ince bir tabaka oluşturmuş olmasıdır.

Zeta Potansiyeli analizleri sonucunda, SiO_2 miktarının artmasıyla birlikte zeta potansiyeli değerlerinde düşüşler görülmüş ve kararlılıkta azalma meydana gelmiştir. Artan SiO_2 kaplama miktarının zeta potansiyeli değerini düşürdüğünü ve kararsız bir yapı oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca artan SiO_2 kaplama miktarıyla birlikte partikül boyutunda da belirgin artışlar görülmüştür.

TEM analizleri sonucunda, BT@SiO_2 yapısında, BT çekirdekleri neredeyse hiç değişmeden kalmış ve BT parçacıklarının yüzeyi düzgün bir şekilde SiO_2 tabakası ile kaplanmıştır. Artan SiO_2 kaplama miktarıyla birlikte BT yüzeyindeki tabakalarda büyümeler gözlemlenmiştir. SiO_2 kaplama miktarının yaklaşık 10 nm kalınlığında olduğu görülmüştür.

SEM analizlerinde, PVDF'e eklenen BT partiküllerinin dağılımını daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla çekme testi sonucu numunelerin kırık yüzeylerinden görüntü alınmıştır. BT partiküllerinin tam olarak homojen yapı oluşturmadığı ve küçük toprakların meydana geldiği görülmüştür. Dolgu maddesinin matris ile uyumluluğunu arttırmak için

BT partikülleri SiO_2 ile kaplanmıştır. SiO_2 partikülleri, florürün hidrojen bağına bağlanmasını hızlandırmıştır. Artan TEOS miktarı ile BT partiküllerinin filme dağılımı belirginleşmiştir. BT matris içerisinde homojen dağılmıştır. BT@50SiO_2 ve BT@60SiO_2 partikülleri, polimer matrisine düzgün şekilde gömülmüş ve PVDF matrisi ile uyumlu olduğu görülmüştür. $\text{BT@75SiO}_2/\text{PVDF}$ filmlerinde ise boşluklar dikkat çekmiştir. Artan BT@SiO_2 miktarıyla homojenliğin azalmasıyla birlikte kompozit yüzeyinde oyuklar ve topaklaşmalar görülebilmektedir. Yüzeyde beliren pürüzlülük ve oyuk bölgelerin artması matris ve dolgu maddesi arasındaki etkileşimin azalmasının bir işaretidir. %75 oranında kullanılan TEOS miktarı kompozitin özelliklerini olumsuz etkilemiştir.

DSC analizleri sonucunda, polimer matris içerisinde BT miktarının artmasıyla birlikte kristallenmenin azaldığı görülmüştür. Ayrıca numunelerin kristallenme derecesinin (X_c), SiO_2 miktarı ile birlikte azalan bir eğilim sergilediği görülmüştür. Kristallenmedeki bu azalışın dielektriksel özellikleri olumlu yönde etkilediği düşünülmektedir. Erime sıcaklıkları saf PVDF ve kompozitler için değişmeden kalmıştır (169°C); bununla birlikte erime entalpisi, baryum titanat ve TEOS ilavesiyle genellikle azalmıştır. BT partiküllerinin kimyasal modifikasyonunun, dolgu maddeleri ve polimer matrisi arasındaki etkileşimlerdeki değişiklikler nedeniyle kristalleşme kinetiğini değiştirdiği anlaşılmaktadır.

TGA analizleri sonucunda, BT partiküllerinin düşük bir kütle kaybıyla yüksek termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. BT partiküllerinin miktarının artmasıyla maksimum bozunma sıcaklığındaki kütle miktarı saf PVDF için %57 iken %15 BT eklenmesi ile %80'e çıkmıştır. Ayrıca ilk bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıktaki kütle miktarlarının da artan BT miktarıyla %87'den %95'e çıkmıştır. Sonuç olarak BT/PVDF kompozit filmlerinde artan derişim ile birlikte ilk bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (T_{onset}) artmış ve bu sıcaklıktaki kütle (M_{max}) değerinin de arttığı belirlenmiştir. BT'nin SiO_2 kaplanmasıyla T_{onset} değerlerinde genellikle artan hacimce yüzde oranıyla birlikte artış göstermesine rağmen %45-%50-%60-%75 $\text{BT@SiO}_2/\text{PVDF}$ filmleri kendi aralarında karşılaştırıldığında termal dayanım özelliklerinde farklılıklar gözlenmemiştir.

Çekme testi analiz sonuçlarında, BT/PVDF filmlerinin, saf PVDF'e kıyasla çekme dayanımları ve Young modülleri %5-%10 içeren filmlerde artmış fakat %15 BT içerenlerde azalmıştır. Kopmada uzama miktarları ise saf PVDF'e göre artan BT miktarı ile düzenli bir şekilde azalmıştır. Dolgu maddesinin derişiminin artması ile BT partiküllerinde aglomerasyon başlamış dolayısı ile yüzeysel etkileşimi azalttığı sonucuna

varılmıştır. BT partiküllerinin SiO₂ kaplanmasıyla elde edilen BT@SiO₂/PVDF filmlerinin BT/PVDF filmlerine kıyasla çekme dayanımları genellikle az da olsa düşmüş fakat SiO₂ kaplama miktarının önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Düşük SiO₂ miktarlarında kompozitlerin Young modüllerinde iyileşme gözlenirken yüksek oranlarda yine düşme gözlenmiştir. Ayrıca BT@SiO₂/PVDF filmlerinin saf PVDF ve BT/PVDF filmleriyle kıyasla kopmada uzama miktarlarında artan BT ile birlikte düzenli bir azalma olduğu gözlenmiştir.

Dielektrik sabiti değerleri 10²-10⁶ Hz aralığında incelendiğinde, saf PVDF'in dielektrik sabiti değeri 10² Hz'deki dielektrik sabiti 10,8 ve 10⁶ Hz'deki değeri ise 7,1 olduğu görülmüştür. BT/PVDF filmlerinin dielektrik sabitleri incelendiğinde, aynı frekans aralığında BT'nin artan hacmi ile dielektrik sabitinin arttığı görülmektedir. Saf PVDF için dielektrik sabiti 10,8 iken %15 BT içeren kompozit filmlerin dielektrik sabiti 18,7'e kadar yükselmiştir. Ayrıca artan BT miktarıyla birlikte kristallenme derecesinde meydana gelen azalmanın dielektrik sabitini olumlu yönde etkilediği anlaşılmaktadır. %45-%50-%60-%75 oranındaki BT@SiO₂/PVDF filmler hacimce %5 BT içeren kompozitler ile kıyaslandığında, 10² Hz'deki dielektrik sabitleri sırayla 14,6, 14,7, 14,7, 16,5 ve yine aynı filmlerin 10⁶ Hz'deki dielektrik sabitleri sırayla, 8,6, 8,5, 8,6, 8,8 olduğu görülmüştür. Frekans değerinde artma ile birlikte dielektrik değerlerinde azalmalar görülmektedir. Hazırlanan kompozitlerde dielektrik sabiti 24,8'e kadar ulaşmıştır bu da saf PVDF'in dielektrik sabitinin (10,8) önemli ölçüde geliştiğini göstermektedir.

Dielektrik kayıp değerleri 10²-10⁶ Hz aralığında incelendiğinde saf PVDF filminin 10² Hz'deki dielektrik kayıp değeri 0,024 ve 10⁶ Hz'deki değeri ise 0,053'tür. BT/PVDF filmleri saf PVDF ile kıyaslandığında hacimce %5 oranında BT içeren BT/PVDF kompozit filmlerinin 10² Hz'deki dielektrik kayıp değeri 0,032 iken yine aynı filmlerin 10⁶ Hz'deki değeri ise 0,080'dir. Hacimce %15 oranında BT içeren kompozit filmlerinin 10² Hz'deki dielektrik kayıp değeri 0,038 iken yine aynı filmlerin 10⁶ Hz'deki değeri ise 0,099'dur. Yüksek konsantrasyonda partiküller kompozitlerde daha fazla iletim kaybına yol açan topaklaşmaya neden olmuş olabilir. Bu nedenle artan baryum titanat miktarıyla ve frekans değeriyle birlikte dielektrik kayıp değerlerinin de arttığı görülmüştür. Düşük frekans aralığında kompozitlerin dielektrik kayıp değerleri genellikle 0,05'in altındadır. SiO₂ kabuk kalınlığının artmasıyla birlikte dielektrik kayıp değerlerinin de arttığı görülmüştür

Temas açısı analizi sonucunda, saf PVDF'in temas açısı 79° olarak bulunmuştur. Saf PVDF ile BT/PVDF filmleri karşılaştırıldığında temas açısının arttığı görülmüştür. Artan katı BT miktarıyla meydana gelen katı birikmesi, yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olmuş ve %15 BT derişimlerinde temas açısı değerleri az da olsa düşmüştür. Artan SiO₂ miktarıyla oluşan OH fonksiyonel grupları kompozitlerde temas açısı değerlerini düşürmüş olabilir.

Elde edilen tüm sonuçlar, seramik dolgu malzemesiyle üretilen polimer kompozit filmlerin mekanik ve dielektrik özelliklerinin geliştirildiğini göstermiştir. Özellikle dielektrik sabitinde saf PVDF'e göre yaklaşık %130'luk bir iyileşme görülmüştür.



KAYNAKÇA

- [1] Pan, Z. B., Yao, L. M., Zhai, J. W., Liu, S. H., Yang, K., Wang, H. T., and Liu, J. H. (2016). Fast discharge and high energy density of nanocomposite capacitors using $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ nanofibers. *Ceramics International*, 42(13), 14667-14674.
- [2] Tang, H., Wang, P., Zheng, P., and Liu, X. (2016). Core-shell structured BaTiO_3 @polymer hybrid nanofiller for poly (arylene ether nitrile) nanocomposites with enhanced dielectric properties and high thermal stability. *Composites Science and Technology*, 123, 134-142.
- [3] Kularatna, N. (2014). *Energy storage devices for electronic systems: rechargeable batteries and supercapacitors*. Cambridge: Academic Press.
- [4] Zhou, W., and Yu, D. (2013). Fabrication, thermal, and dielectric properties of self-passivated Al/epoxy nanocomposites. *Journal of materials science*, 48(22), 7960-7968.
- [5] Livingston, J. D. (1999). *Electronic properties of engineering materials*. New York: Wiley.
- [6] Nishino, A. (1996). Capacitors: operating principles, current market and technical trends. *Journal of power sources*, 60(2), 137-147.
- [7] Huang, X., and Jiang, P. (2015). Core-shell structured high-k polymer nanocomposites for energy storage and dielectric applications. *Advanced Materials*, 27(3), 546-554.
- [8] Musuwathi Ekanath, D. (2012). *Design and fabrication of metal-polymer based core-shell artificial nanodielectrics for capacitor applications*. Doctoral Dissertation. Teksas: University of Houston, Computer Engineering.
- [9] Jayalakshmi, M., and Balasubramanian, K. (2008). Simple capacitors to supercapacitors-an overview. *Int. J. Electrochem. Sci*, 3(11), 1196-1217.
- [10] Rabuffi, M., and Picci, G. (2002). Status quo and future prospects for metallized polypropylene energy storage capacitors. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 30(5), 1939-1942.
- [11] Kell, R. C., Greenham, A. C., and Olds, G. C. E. (1973). High-permittivity temperature-stable ceramic dielectrics with low microwave loss. *Journal of the American Ceramic Society*, 56(7), 352-354.
- [12] Burtfoot, J. C. (1967). *Ferroelectrics: An introduction to the physical principles*. London: Science Reviews 2000 Ltd.
- [13] Christophorou, L. G., and Pinnaduwege, L. A. (1990). Basic physics of gaseous dielectrics. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 25(1), 55-74.

- [14] Kim, E. H., Jung, Y. G., and Jo, C. Y. (2012). Microstructure and mechanical properties of heterogeneous ceramic-polymer composite using interpenetrating network. *Journal of Nanomaterials*, 23.
- [15] Shaw, A., Sriramula, S., Gosling, P. D., and Chryssanthopoulos, M. K. (2010). A critical reliability evaluation of fibre reinforced composite materials based on probabilistic micro and macro-mechanical analysis. *Composites Part B: Engineering*, 41(6), 446-453.
- [16] Mkaddem, A., Demirci, I., and El Mansori, M. (2008). A micro–macro combined approach using FEM for modelling of machining of FRP composites: Cutting forces analysis. *Composites science and technology*, 68(15-16), 3123-3127.
- [17] Nanni, F., Travaglia, P., and Valentini, M. (2009). Effect of carbon nanofibres dispersion on the microwave absorbing properties of CNF/epoxy composites. *Composites science and technology*, 69(3-4), 485-490.
- [18] Pleșa, I., Noțingher, P., Stancu, C., Wiesbrock, F., and Schlögl, S. (2019). Polyethylene nanocomposites for power cable insulations. *Polymers*, 11(1), 24.
- [19] Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., and Sreekala, M. S. (2012). *Polymer Composites, Macro-and Microcomposites*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- [20] Huang, H., and Talreja, R. (2006). Numerical simulation of matrix micro-cracking in short fiber reinforced polymer composites: initiation and propagation. *Composites Science and Technology*, 66(15), 2743-2757.
- [21] Reed, C. W., Cichanowskil, S. W. (1994). The fundamentals of aging in HV polymer-film capacitors. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1(5), 904-922.
- [22] Kakutani, H. (1970). Dielectric absorption in oriented poly (vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science*, 8(7), 1177-1186.
- [23] Rabuffi, M., and Picci, G. (2002). Status quo and future prospects for metallized polypropylene energy storage capacitors. *IEEE transactions on plasma science*, 30(5).
- [24] Lewis, T. J. (2004). Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 11(5), 739-753.
- [25] Kawai, H. (1969). The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*, 8(7), 975.
- [26] Tanaka, T., Kozako, M., Fuse, N., and Ohki, Y. (2005). Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 12(4), 669-681.

- [27] Nussbaum, A. (1967). *Electronic and Magnetic Behaviour of Materials*. PrenticeHall. New Jersey: Prentice Hall.
- [28] Lökçü, E. (2013). *Spinel mikrodalga dielektrik seramiklerinin polimerik jel yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29] Hari S. N. (1995). *Ferroelectric Polymers Chemistry, Physics, and Applications*. Florida: CRC Press.
- [30] T. K. Jee. (2005). *Nanoscale characterization of solution-cast poly (vinylidene fluoride) thin films using atomic force microscopy*. Master Thesis. Texas: Texas A&M University, Mechanical Engineering.
- [31] Dillon, D. R., Tenneti, K. K., Li, C. Y., Ko, F. K., Sics, I., and Hsiao, B. S. (2006). On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites. *Polymer*, 47(5), 1678-1688.
- [32] Cho, W. S., and Hamada, E. (1998). Synthesis of ultrafine BaTiO₃ particles from polymeric precursor: their structure and surface property. *Journal of alloys and compounds*, 266(1-2), 118-122.
- [33] Zeytuni, E. (2014). *Şarj edilebilir pillerde kullanılan PVDF-HFP esaslı jel polimer elektrolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul: Marmara Üniversitesi.
- [34] Brandt, K., Salikov, V., Özcoban, H., Staron, P., Schreyer, A., Prado, L. A., and Schneider, G. A. (2011). Novel ceramic–polymer composites synthesized by compaction of polymer-encapsulated TiO₂-nanoparticles. *Composites Science and Technology*, 72(1), 65-71.
- [35] Osińska, K., and Czekaj, D. (2013). Thermal behavior of BST//PVDF ceramic–polymer composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113(1), 69-76.
- [36] Vijatović, M. M., Bobić, J. D., and Stojanović, B. D. (2008). History and challenges of barium titanate: Part II. *Science of Sintering*, 40(3), 235-244.
- [37] Çelen, R., ve Ulcay, Y. (2018). *Baryum titanatın tekstilde elektromanyetik kalkanlama uygulamalarında kullanımı*. (s. 36-37) Bursa: Uludağ Üniversitesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi.
- [38] Van Hal, H. A. M., Groen, W. A., Maassen, S., and Keur, W. C. (2001). Mechanochemical synthesis of BaTiO₃, Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ and Ba₂NaNb₅O₁₅ dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10-11), 1689-1692.

- [39] Lu, S. W., Lee, B. I., Wang, Z. L., and Samuels, W. D. (2000). Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO₃ nanocrystals. *Journal of Crystal Growth*, 219(3), 269-276.
- [40] Park JH, Yoo DH, Kim SK, Yang HS, Moon BK, Jung GJ, Jeong ED, Hong KS (2006). Synthesis, structure and dielectric properties of BaTiO₃ nanoparticles. *J. Korean Phys. Soc.*, 49, 860–863.
- [41] Zhang, C., Chi, Q., Dong, J., Cui, Y., Wang, X., Liu, L., and Lei, Q. (2016). Enhanced dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) composites filled with nano iron oxide-deposited barium titanate hybrid particles. *Scientific reports*, 6, 33508
- [42] Luo, S., Yu, S., Sun, R., and Wong, C. P. (2013). Nano Ag-deposited BaTiO₃ hybrid particles as fillers for polymeric dielectric composites: toward high dielectric constant and suppressed loss. *ACS applied materials and interfaces*, 6(1), 176-182.
- [43] Zhang, Z., Gu, Y., Wang, S., Li, M., Bi, J., and Zhang, Z. (2015). Enhancement of dielectric and electrical properties in BT/SiC/PVDF three-phase composite through microstructure tailoring. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 74, 88-95.
- [44] Zhang, Z., Gu, Y., Bi, J., Wang, S., Li, M., and Zhang, Z. (2016). Tunable BT@SiO₂ core@shell filler reinforced polymer composite with high breakdown strength and release energy density. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 85, 172-180.
- [45] Suematsu, K., Arimura, M., Uchiyama, N., Saita, S., and Makino, T. (2016). Synthesis of BaTiO₃/polymer composite ink to improve the dielectric properties of thin films. *Composites Part B: Engineering*, 104, 80-86.
- [46] Liang, X., Yu, S., Sun, R., Luo, S., Wan, J., and Zhuang, Z. (2012). Microstructure and dielectric behavior of the three-phase Ag@SiO₂/BaTiO₃/PVDF composites with high permittivity. *Journal of Materials Research*, 27(7), 991-998.
- [47] Long, C., Wei, R., Huang, X., Feng, M., Jia, K., and Liu, X. (2017). Mechanical, dielectric, and rheological properties of poly (arylene ether nitrile)–reinforced poly (vinylidene fluoride). *High Performance Polymers*, 29(2), 178-186.
- [48] Bi, K., Bi, M., Hao, Y., Luo, W., Cai, Z., Wang, X., and Huang, Y. (2018). Ultrafine core-shell BaTiO₃@SiO₂ structures for nanocomposite capacitors with high energy density. *Nano Energy*, 51, 513-523.
- [49] Wang, J., Long, Y., Sun, Y., Zhang, X., Yang, H., and Lin, B. (2017). Enhanced energy density and thermostability in polyimide nanocomposites containing core-shell structured BaTiO₃@SiO₂ nanofibers. *Applied Surface Science*, 426, 437-445

- [50] Li, Y. C., Tjong, S. C., and Li, R. K. Y. (2011). Dielectric properties of binary polyvinylidene fluoride/barium titanate nanocomposites and their nanographite doped hybrids. *eXPRESS Polymer Letters*, 5(6).
- [51] Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2017).). *Principles of Instrumental Analysis*. Boston: Cengage Learning.
- [52] Van de Voort, F. R. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis. *Food Research International*, 25(5), 397-403.
- [53] Koca, N., Rodriguez-Saona, L. E., Harper, W. J., and Alvarez, V. B. (2007). Application of Fourier transform infrared spectroscopy for monitoring short-chain free fatty acids in Swiss cheese. *Journal of Dairy Science*, 90(8), 3596-3603
- [54] Erkahveci, A., ve Karaali, A. (1996). Fourier transform infrared (ftır) spektroskopinin gıda analizlerine uygulanması. *Gıda Dergisi*, 21(5).
- [55] Gündüz, T. (2002). *İnstrümental Analiz*. (6. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.
- [56] Heredia, V. E. T. (2011). *Silver nanostructures: chemical synthesis of colloids and composites nanoparticles, plamon resonance properties and silver nanoparticles monolayer films prepared by spin-coating*. Doctoral Dissertation. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- [57] Bhardwaj, N. K., Duong, T. D., and Nguyen, K. L. (2004). Pulp charge determination by different methods: effect of beating/refining. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 236(1-3), 39-44.
- [58] Shaw D.C. (1992), *Introduction to colloid and surface chemistry*, Oxford: Butterworth-Heinemann.
- [59] Demirbaş, Ö. (2012). Kil mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri. *AÜ Fen Bil. Enst. Dergisi* Cilt 14(1) 93-102.
- [60] Korkmaz Z. (2015). *Mems Teknikleri Kullanarak Esnek Piezoelektrik Dokunsal Algılayıcı Dizini Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [61] Khoo, R. Z., Ismail, H., and Chow, W. S. (2016). Thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/nanocellulose nanocomposites. *Procedia Chemistry*, 19, 788-794.
- [62] Ljungberg, N., and Wesslén, B. (2005). Preparation and properties of plasticized poly (lactic acid) films. *Biomacromolecules*, 6(3), 1789-1796.
- [63] Menczel, J. D., and Prime, R. B. (Eds.). (2009). *Thermal analysis of polymers*. New Jersey: John Wiley.

- [64] Davis, J. R. (2004). *Tensile testing*. (Second Edition). USA: ASM International.
- [65] Kremer, F., and Schönhals, A. (Eds.). (2012). *Broadband dielectric spectroscopy*. Germany: Springer Science and Business Media.
- [66] Bayrak, İ. (2005). *Polyvinylpyrrolidone serbest radikal polimerizasyonunun dielektrik spektroskopisinin incelenmesi*. Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [67] Ünal, İ., Sayıntı A., Türetken, B., (2014). Yay ölçüm sisteminde malzemelerin frekansa bağlı dielektrik ve manyetik geçirgenlik değerlerinin kestirilmesi. *Havacılık ve Uçay Teknolojileri Dergisi*, 79-84.
- [68] Al-Anssari, S., Wang, S., Barifcani, A., Lebedev, M., and Iglauer, S. (2017). Effect of temperature and SiO₂ nanoparticle size on wettability alteration of oil-wet calcite. *Fuel*, 206, 34-42.
- [69] Jiang, M., Zhou, B., and Wang, X. (2018). Comparisons and validations of contact angle models. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(12), 6364-6378.
- [70] Çelebi, N., Değim, T., Değim, Z. (2009). Yüzeyler Arası Özellikler. *Modern Farmasötik Teknoloji*, 12, 254-255.
- [71] Yuan, Y., and Lee, T. R. (2013). *Contact angle and wetting properties*. In *Surface science techniques*. (pp. 3-34). Berlin: Springer.
- [72] El-Toni, A. M., Yin, S., and Sato, T. (2006). Control of silica shell thickness and microporosity of titania-silica core-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania. *Journal of colloid and interface science*, 300(1), 123-130.
- [73] Wang, S., Cao, H., Gu, F., Li, C., and Huang, G. (2008). Synthesis and magnetic properties of iron/silica core/shell nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 457(1-2), 560-564.
- [74] Lee, M. S., Lee, G. D., and Hong, S. S. (2003). Photocatalytic decomposition of p-nitrophenol over nanosized TiO₂/SiO₂ particles prepared using the microemulsion method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 9(5), 556-562.
- [75] Ma, J., Azhar, U., Zong, C., Zhang, Y., Xu, A., Zhai, C., and Zhang, S. (2019). Core-shell structured PVDF@BT nanoparticles for dielectric materials: A novel composite to prove the dependence of dielectric properties on ferroelectric shell. *Materials and Design*, 164, 107556.
- [76] Wang, Q., and Zhu, L. (2011). Polymer nanocomposites for electrical energy storage. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 49(20), 1421-1429.

- [77] Dang, Y. M., Zheng, M. S., and Zha, J. W. (2018). Improvements of dielectric properties and energy storage performances in BaTiO₃/PVDF nanocomposites by employing a thermal treatment process. *Journal of Advanced Dielectrics*, 8(06), 1850043.
- [78] Wei, Y., and Anand, L. (2008). On micro-cracking, inelastic dilatancy, and the brittle-ductile transition in compact rocks: A micro-mechanical study. *International Journal of Solids and Structures*, 45(10), 2785-2798.
- [79] Fang, F., Yang, W., Zhang, M. Z., and Wang, Z. (2009). Mechanical response of barium-titanate/polymer 0–3 ferroelectric nano-composite film under uniaxial tension. *Composites Science and Technology*, 69(5), 602-605.
- [80] Zhou, W., Zuo, J., and Ren, W. (2012). Thermal conductivity and dielectric properties of Al/PVDF composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(4), 658-664.
- [81] Thakur, V. K., Tan, E. J., Lin, M. F., and Lee, P. S. (2011). Poly (vinylidene fluoride)-graft-poly (2-hydroxyethyl methacrylate): a novel material for high energy density capacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 21(11), 3751-3759.
- [82] Xia, W., Xu, Z., Wen, F., and Zhang, Z. (2012). Electrical energy density and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride chloro trifluoro ethylene)/BaSrTiO₃ nanocomposites. *Ceramics International*, 38(2), 1071-1075.
- [83] Yu, K., Niu, Y., Bai, Y., Zhou, Y., and Wang, H. (2013). Poly (vinylidene fluoride) polymer based nanocomposites with significantly reduced energy loss by filling with core-shell structured BaTiO₃/SiO₂ nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 102(10), 102903.
- [84] Mofokeng, T. G. (2014). *Preparation and properties of PVDF based BaTiO₃ containing nanocomposites*. Doctoral Dissertation. South Africa: University of the Free State.
- [85] Wang, D., Wang, X., Liu, X., and Zhou, F. (2010). Engineering a titanium surface with controllable oleophobicity and switchable oil adhesion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(21), 9938-9944.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Semra TURALI
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı: Dicle / 1991
E-Posta : semraturali@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2017, Kazım Taşkent Eskişehir Şeker Fabrikası, Kimya Mühendisi
- 2015, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Yayınları ve Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, PVDF Esaslı Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, 2018
- 2015-2016, Eskişehir Teknik Üniversitesi BAP Projesi, PVDF Esaslı Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu
- 2014-2015, Tübitak Projesi Yurt İçi Araştırma Projeleri Destek Programı Yakıt hücreleri için sol-gel yöntemi ile polibenzimidazol membran üretimi ve karakterizasyonu

Ödülleri:

- 2015, 3.'lük, Proje Fuarı Ödülü, Anadolu Üniversitesi / Eskişehir Sanayi Odası

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

- 2015, Kimya Mühendisleri Odası, Eskişehir.