

T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**2,2,2-TRİFLOROETİL METAKRİLAT / N-VİNİL KARBAZOL
KOPOLİMERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE GRAFİT
TAKVİYELİ KOMPOZİTLERİNİN TERMAL VE DİELEKTRİK
DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERVE YILMAZ

**DANIŞMAN
PROF. DR. GAMZE BARIM**

ADİYAMAN, 2025

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen FEFYL/2024-0001 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

2,2,2-TRİFLOROETİL METAKRİLAT / N-VİNİL KARBAZOL KOPOLİMERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE GRAFİT TAKVİYELİ KOMPOZİTLERİNİN TERMAL VE DİELEKTRİK DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI

Merve YILMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Adıyaman Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül /2025, Sayfa:55

Danışman: Prof. Dr. Gamze BARIM

Bu çalışmada, 2,2,2-trifloroetil metakrilat (TFEMA) ve N-vinil karbazol (NVC) içeren bir kopolimer, serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin yapısal karakterizasyonu, proton nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) teknikleriyle gerçekleştirilmiş; bileşim oranı ¹H-NMR spektrumları yardımıyla hesaplanmıştır. Kopolimerin, ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında grafit ilavesiyle kompozitleri hazırlanmış ve bu yapıların termal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçlarına göre, kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının, N-vinil karbazol birimlerinin artışına bağlı olarak yükseldiği gözlemlenmiştir. Öte yandan, grafit katkısıyla iki farklı bileşimde hazırlanan kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarının, saf kopolimere kıyasla azaldığı belirlenmiştir.

P(TFEMA-ko-NVC) kopolimeri ve %10 grafit içeren kompozitinin termal bozunma kinetikleri, Flynn–Wall–Ozawa (FWO) ve Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) yöntemleri kullanılarak TGA verileri üzerinden hesaplanmıştır. FWO ve KAS yöntemlerine göre, çalışılan kopolimerin aktivasyon enerjileri sırasıyla 278,925 kJ/mol ve 282,52 kJ/mol; %10 kompozitinin ise 261,53 kJ/mol ve 264,23 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca, kopolimer ve grafit katkılı kompozitlerin dielektrik davranışları farklı frekanslarda incelenmiş; grafit oranındaki artışa bağlı olarak, kompozitlerin dielektrik sabitinin arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 2,2,2-trifloroetil metakrilat, Grafit, Kompozit, Termal ve dielektrik özellik

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 2,2,2-TRIFLUOROETHYL METHACRYLATE / N-VINYLCARBAZOLE COPOLYMER AND INVESTIGATION OF THE THERMAL AND DIELECTRIC BEHAVIORS OF ITS GRAPHITE-REINFORCED COMPOSITES

Merve YILMAZ

Department of Chemistry

Adıyaman University, Graduate Education Institute, September /2025, Page:55

Supervisor: Prof. Dr. Gamze BARIM

In this study, a copolymer containing 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA) and N-vinyl carbazole (NVC) was synthesized using the free radical polymerization method. The structural characterization of the obtained P(TFEMA-co-NVC) copolymer was performed using proton nuclear magnetic resonance (^1H -NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) techniques; the composition ratio was calculated using ^1H -NMR spectra. Composites were prepared by adding graphite at 5% and 10% by weight to the copolymer, and the thermal properties of these structures were examined comparatively. According to thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) results, it was observed that the glass transition temperature of the copolymer increased with the increase in N-vinyl carbazole units. On the other hand, it was determined that the glass transition temperatures of the composites prepared with graphite additions in two different compositions decreased compared to the pure copolymer. The thermal decomposition kinetics of the P(TFEMA-co-NVC) copolymer and the composite containing 10% graphite were calculated using TGA data via the Flynn–Wall–Ozawa (FWO) and Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) methods. According to the FWO and KAS methods, the activation energies of the copolymer studied were found to be 278.925 kJ/mol and 282.52 kJ/mol, respectively, those of the composite containing 10% graphite were 261.53 kJ/mol and 264.23 kJ/mol, respectively. Additionally, the dielectric behavior of copolymer and graphite-reinforced composites was investigated at different frequencies; it was found that the dielectric constant of the composites increased with an increase in the graphite content.

Keywords: 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, Graphite, Composite, Thermal and dielectric properties

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda desteklerini esirgemeyerek bana yol gösteren, araştırmalarımnda önemli katkılar sunan, çalışmanın sonlanmasına kadar benimle her süreçte sabrını esirgemeyen ve beni destekleyen saygıdeğer danışmanım Sayın Prof. Dr. Gamze BARIM’a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını FEFYL/2024-0001 no.lu proje kapsamında destekleyen Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda ve hayatımın her aşamasında manevi desteklerini esirgemeyen ve beni destekleyen annem başta olmak üzere aileme sevgilerimi sunar, teşekkürlerimi borç bilirim.

Merve YILMAZ

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
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Monomer, Polimer ve Mer Kavramları.....	2
1.2.Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.3.Homopolimer ve Kopolimer Kavramları	3
1.4.Polimerlerin Elde Edilme Yöntemleri.....	3
1.4.1. Zincir (katılma) polimerizasyonu.....	3
1.4.2. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon	6
1.5.Polimerizasyon Sistemleri.....	7
1.5.1. Kütle (yığın) polimerizasyonu	7
1.5.2. Çözelti polimerizasyonu	7
1.5.3. Süspansiyon polimerizasyonu.....	8
1.5.4. Emülsiyon polimerizasyonu	8
1.5.5. Arayüzey polimerizasyonu.....	9
1.6.Kompozit Kavramı	9
1.7.Polimer Matrisli Kompozitlerin Elde Edilmesinde Kullanılan Yöntemler	13
1.7.1. Çözeltide birleştirme (harmanlama).....	13
1.7.2. Eriyikte karıştırma	13
1.7.3. Yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemi	14
1.8.Polimerlerin Termal Özelliklerinin Analizi	14

1.8.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	14
1.8.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	15
1.8.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)	15
1.9. Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	15
1.9.1. Flynn-Wall- Ozawa (FWO) yöntemi.....	16
1.9.2. Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi.....	17
1.10. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri.....	17
1.11. Çalışmada Kullanılan Malzemelerin Özellikleri	19
1.11.1. Grafit	19
1.11.2. N-Vinil karbazol (NVC).....	21
1.11.3. 2,2,2-Trifloroetil metakrilat (TFEMA)	22
2. LİTERATÜR BİLGİSİ	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1. Kullanılan Kimyasallar	28
3.2. Kullanılan Cihazlar	28
3.3. Yöntem.....	29
3.3.1. N-vinil karbazol ve 2,2,2-trifloroetil metakrilat monomerlerinin saflaştırılması	29
3.3.2. N-vinil karbazol ve 2,2,2-trifloroetil metakrilat homopolimerlerinin sentezi	29
3.3.3. Poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat-ko-N-vinil karbazol) kopolimerinin sentezi.....	30
3.3.4. Poli((2,2,2-trifloroetil metakrilat-ko-N-vinil karbazol) / GR kompozitlerinin sentezi	31
4. BULGULAR	33
4.1. P(TFEMA) ve P(NVC)' nin Karakterizasyonu.....	33
4.2. P(TFEMA-ko-NVC) Kopolimerinin Karakterizasyonu	33
4.3. P(TFEMA-ko-NVC) Kopolimerinin ¹ H-NMR Spektrumundan Bileşiminin Belirlenmesi	35
4.4. P(TFEMA-ko-NVC)/GR Kompozitlerinin FT-IR Karakterizasyonu	36
4.5. Polimer ve Kompozitlerin Termal Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	37
4.5.1. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin termal ölçümleri	37

4.5.2.P(TFEMA-ko-NVC)/GR kompozitlerinin TGA ölçümleri.....	39
4.6.P(TFEMA-ko-NVC)' nin Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	41
4.7.P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10'un Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	43
4.8.P(TFEMA-ko-NVC) kopolimeri ve P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10'un Dielektrik Ölçümleri.....	47
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKÇA.....	52
ÖZ GEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları.....	31
Tablo 4.1. ^1H -NMR spektrumlarından hesaplanan P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin molce % bileşim değerleri.....	36
Tablo 4.2. P(TFEMA) ve P(TFEMA-ko-NVC)' nin TGA verileri.....	39
Tablo 4.3. P(TFEMA-ko-NVC) ve P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10'un TGA veri değerleri	41
Tablo 4.4. FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için P(TFEMA-ko-NVC)' nin Ea değerleri	43
Tablo 4.5. P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10'un FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için aktivasyon enerji değerleri.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. 1. Monomer, polimer ve mer örneği.....	2
Şekil 1. 2. Aktif polimer zincirleri.....	4
Şekil 1. 3. Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının bozunma reaksiyonu	5
Şekil 1. 4. Aktif monomerik merkez oluşumu	5
Şekil 1. 5. Polimer zincirlerinin büyüme aşaması	5
Şekil 1. 6. Polimerleşmede sonlanma.....	6
Şekil 1. 7. Kondenzasyon yolu ile poliester oluşumu	6
Şekil 1. 8. Grafitin geometrik yapısı	20
Şekil 1.9. NVC monomerinin polimerizasyonu.....	22
Şekil 1.10. TFEMA monomerinin polimerizasyonu	22
Şekil 3.1. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerizasyonu	31
Şekil 4.1. P(TFEMA) ve P(NVC)'nin FT-IR spektrumları.....	33
Şekil 4.2. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 4.3. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	35
Şekil 4.4. P(TFEMA-ko-NVC) ve P(TFEMA-ko-NVC) /GR %10'un FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.5. P(TFEMA), P(NVC) ve P(TFEMA-ko-NVC)'nin TGA ve DTG eğrileri.....	38
Şekil 4.6. P(TFEMA-ko-NVC)'nin DTA eğrisi	39
Şekil 4.7. P(TFEMA-ko-NVC) ve P(TFEMA-ko-NVC) / GR kompozitlerinin TGA ve DTG eğrileri	40
Şekil 4.8. P(TFEMA-ko-NVC) ve P(TFEMA-ko-NVC) / GR %10 'nun DTA eğrileri.....	41
Şekil 4.9. P(TFEMA-ko-NVC)'nin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	42
Şekil 4.10. P(TFEMA-ko-NVC) 'nin FWO metoduyla oluşturulan termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği	42
Şekil 4.11. P(TFEMA-ko-NVC)'nin KAS metodu ile hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği	43
Şekil 4.12. P(TFEMA-ko-NVC) / GR %10'un farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	44
Şekil 4.13. P(TFEMA-ko-NVC) / GR %10 kompozitinin FWO metoduyla oluşturulan termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği.....	44

Şekil 4.14. P(TFEMA-ko-NVC) / GR %10 kompozitinin KAS metoduyla oluşturulan termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği.....	45
Şekil 4.15. FWO ve KAS metodundan hesaplanan aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği a) P(TFEMA-ko-NVC) b) P(TFEMA-ko-NVC) / GR %10	46
Şekil 4.16. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimeri, P(TFEMA-ko-NVC)/GR %5 ve P(TFEMA-ko-NVC) /GR %10' un dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği.....	47
Şekil 4.17. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimeri, P(TFEMA-ko-NVC)/GR %5 ve P(TFEMA-ko-NVC) /GR %10' un dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği	48



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TFEMA	: 2,2,2-trifloroetil metakrilat
NVC	: N-vinil karbazol
BPO	: Benzoil peroksit
AIBN	: Azobisisobütironitril
P(NVC)	: Poli(N- vinil karbazol)
P(TFEMA)	: Poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat)
P(TFEMA-ko-NVC)	: Poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat-ko-N-vinil karbazol)
GR	: Grafit
TGA	: Termogravimetrik analiz
DTG	: Diferansiyel termogravimetri
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	: Diferansiyel termal analiz
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
CDCl ₃	: Dötorolanmış kloroform
FWO	: Flynn-Wall-Ozawa
KAS	: Kissenger-Akahira-Sunose
Ev	: Elektron volt
MeV	: Mili elektron volt
MgSO ₄	: Magnezyum sülfat
UV	: Ultraviyole
NaOH	: Sodyum hidroksit

1. GİRİŞ

İnsanoğlu var olduğu günden beri gerek doğal gerekse sentetik polimer malzemeler yaşamlarının ayrılmaz birer parçası olmuştur. Özellikle son yüzyılda gelişmeye başlayan polimer teknolojisiyle polimerler; sağladıkları çeşitli yönleri ve kullanım alanlarıyla inşaat, sağlık, ulaşım, elektronik gibi yaşamın pek çok alanını etkilemekte ve yaşamımızı şekillendirip kolaylaştırmaktadır [1].

Polimerler; yüksek dayanıklılık, mekanik kuvvetleri, iyi dielektrik özellikleri ve üretimdeki ekonomik avantajları nedeniyle pek çok alanda kullanılmaktadır [2].

Polimer kompozitler; güneş pilleri, yakıt hücreleri, enerji toplama cihazları, havacılık, 3D yazdırma, su arıtma ve akıllı tekstiller gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [3,4].

Polimer malzemelerin sertlik ve düşük dayanım gibi mekanik özelliklerindeki işlevsel sınırlamalar bu malzemelerin performansını artırma ihtiyacını doğurmuştur. Bu ihtiyaç, polimer kompozitlerin üretilmesine neden olmuştur. Polimerlere nano ve mikroparçacıklar takviye edilerek polimerlerin termal, elektriksel ve mekanik davranışları iyileştirilmiştir. Kompozitler çeşitli alanlarda sağladıkları potansiyel avantajları nedeniyle araştırmacıların da çalışma alanı olmaya başlamıştır.

Polimerlere, yüksek mekanik ve termal özelliklerde kompozit oluşturma potansiyeline sahip iletken dolgu malzemelerinin eklenmesiyle polimerin termal iletkenliği geliştirilebilir. Polimerlerde ısı iletimi elastik titreşim hareketleriyle sağlanır. Termal iletkenliği yüksek dolgu malzemeleri ısı iletim sürecini, transfer hızını artıran iletim yolları oluşturarak iyileştirir [5].

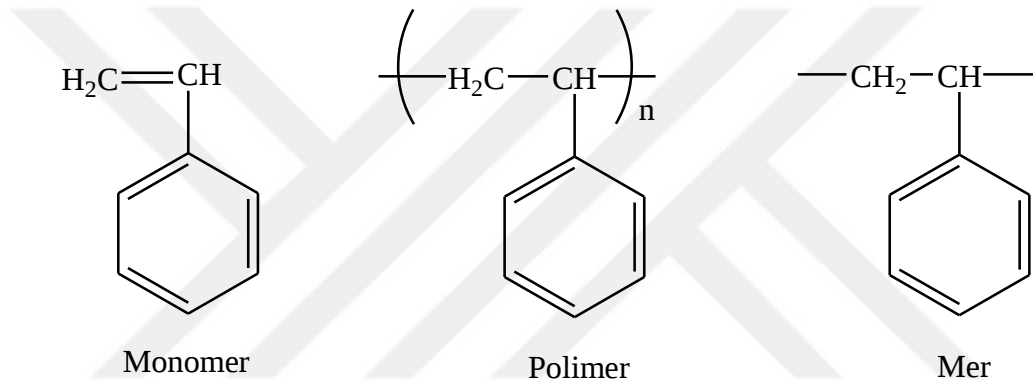
Yapılan çalışmada 2,2,2-trifloroetil metakrilat (TFEMA) ve N-vinil karbazol (NVC) monomerlerinden serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle elde edilen kopolimerin kimyasal yapısı Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) ve ¹H-NMR spektrometresi ile analiz edilmiş ve termal özellikleri ortaya konulmuştur. Poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat-ko-N-vinil karbazol) kopolimerinin termal ve dielektrik özelliklerini geliştirmek amacıyla grafit (GR) ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında kompozitleri çözeltide birleştirme metoduyla hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin yapısal analizleri, termal davranışları, aktivasyon enerjileri ve dielektrik özellikleri incelenmiştir.

1.1. Monomer, Polimer ve Mer Kavramları

Kovalent bağlar ile birbirine bağlanarak büyük mol kütleli (makro) moleküller meydana getirebilen küçük mol kütesine sahip kimyasal maddelere monomer denir [6].

Monomer moleküllerinin kovalent bağlar ile birbirine bağlanması sonucu meydana gelen uzun zincirli, yüksek mol kütesine sahip makromoleküllere ise polimer denir. Polimerler, uygun koşullarda gerçekleşen polimerizasyon tepkimeleri sonucu elde edilirler [7].

Polimerlerde tekrar eden en küçük birimlere mer adı verilir. Stiren monomerinden PS (polistiren) oluşumu Şekil 1.1’de verilmiştir [8].



Şekil 1. 1. Monomer, polimer ve mer örneği

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler sentezlenme, işlenme ve özelliklerinin incelenmesi süreçlerinde önemli olan çeşitli kriterlere göre sınıflandırılarak belli gruplara ayrılırlar. Buna göre polimerler;

- Molekül büyüklüğüne göre (oligomerler, makromoleküller, jeller)
- Kaynağına göre (doğal, yarı sentetik ve yapay)
- Polimerleşme tekniklerine göre [basamaklı (kondenzasyon) ve zincir (katılma)]
- Polimer zincirinin kimyasal yapısına göre (homozincirli, heterozincirli ve doymamış bağ içeren zincirli)
- Polimer zincirinin fiziksel yapısına göre (düz zincirli, dallanmış, çapraz bağlı)
- Yığılma şekline göre (amorft ve kristalin)
- İçerdikleri fonksiyonel gruplara göre (polihidrokarbonlar, polialkoller, poliasitler, polialdehitler, polihalojenürler, poliesterler, poliamitler vb.)

- h) Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşenlerine göre (homopolimer ve kopolimer)
- i) Isıl (termal) davranışlarına göre (termoplastikler ve termosetler)
- j) Teknolojik özelliklerine göre (lastik, plastik, elyaf, kaplayıcı ve yapıştırıcı)

şeklinde sınıflandırılabilir [9].

1.3. Homopolimer ve Kopolimer Kavramları

Polimerler, tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşenlerine göre homopolimer veya kopolimer olarak sınıflandırılabilirler. Molekülleri aynı kimyasal bileşime sahip tekrarlanan birimlerden oluşan polimerler homopolimer, farklı iki kimyasal bileşime sahip tekrarlanan birimlerden oluşan polimerler ise kopolimer olarak adlandırılır.

Kopolimerler, tekrar eden birimlerin diziliş durumlarına göre düzenli (alternative), rastgele, blok ve aşırı kopolimerler olarak sınıflandırılır. Düzenli kopolimerlerde, zincir içinde polimerler sırasıyla (-A-Z-A-Z-A-Z-A-Z-A-Z-) yer alır. Rastgele kopolimerlerde, zincir içinde polimerler gelişigüzel (-A-A-Z-Z-Z-A-Z-A-A-Z-Z-A-) düzenlenmiştir. Blok kopolimerlerde, zincir içinde polimerler blok oluşturacak şekilde (-A-A-A-A-A-A-A-A-Z-Z-Z-Z-Z-Z-Z-) düzenlenmiştir. Aşırı kopolimerlerde ise yapıları farklı iki polimer zinciri ana zincirin herhangi bir yerinden veya birden fazla noktasından birbirine bağlanarak düzenlenmiştir [10].

Bir kopolimerin özellikleri, yapısında bulunan monomerlerin bileşimine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bileşimin değiştirilmesiyle de elde edilen kopolimerin çözünürlük, yumuşama sıcaklığı, termal kararlılık, mekanik dayanıklılık gibi özellikleri istenilen şekilde değiştirilebilir [11].

1.4. Polimerlerin Elde Edilme Yöntemleri

Polimerler, polimerleşme esnasında gerçekleşen kimyasal tepkime mekanizmalarına göre basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve zincir (katılma) polimerizasyonu olmak üzere iki gruba ayrılır.

1.4.1. Zincir (katılma) polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu organik kimya, malzeme bilimi ve polimer mühendisliği alanlarında oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Kendi içinde radikalik zincir polimerizasyonu ve iyonik (katyonik ve anyonik) zincir polimerizasyonu olmak üzere iki

grupta incelenir. Bu polimerizasyon sürecinde, tepkimeye giren monomerlerin kolaylıkla serbest radikaller, kasyonlar veya anyonlar gibi aktif türler oluşturmaları ve bu türlerin reaksiyona girerek uzun zincirli polimerlere dönüşmesi gerekmektedir.

Bu polimerizasyonda monomerin en az bir ikili bağ içermesi gerekmektedir. Bu nedenle en uygun bileşikler π (pi) bağı içeren vinilik ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) türü bileşiklerdir. Vinilik monomerlerin iyonik zincir polimerizasyonu, zincir taşıyıcı iyonun yüküne bağlı olup kationik ve anyonik aktif merkezler üzerinden ilerler. Kationik polimerizasyonda aktif merkezde elektron verici gruplar, anyonik polimerizasyonda ise aktif merkezde negatif yükü stabilize etmek için elektron çekici gruplar yer almalıdır. Monomerler aktif merkezlere katılarak aktif polimer zincirlerini oluştururlar [11].

Vinilik monomerlerin serbest radikalik zincir polimerizasyonunda ise π bağları başlatıcı etkisiyle homolitik veya heterolitik olarak kırılarak, monomerlerin serbest radikalik başlatıcılarla aktif merkezler üzerinden polimer oluşturmalarını sağlarlar. Zincir polimerizasyonu, başlatma, büyüme ve sonlandırma basamakları üzerinden ilerler. Başlatıcı, monomerin yapısına göre seçilir.

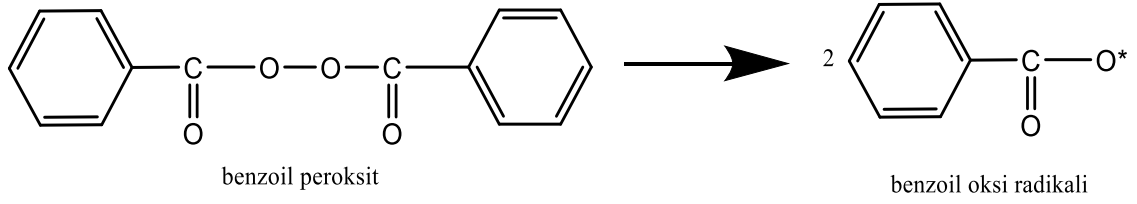


Şekil 1. 2. Aktif polimer zincirleri

Serbest radikaller, elektriksel olarak nötr olmaları nedeniyle seçici değildir ve yapıdaki çift bağlarla kolayca etkileşirler. Bu nedenle vinil monomerler, radikal başlatıcılar kullanılarak polimerleştirilebilirler. Aktif merkezler radikal özellik taşırlar ve rezonans kararlılığına sahiptirler. Rezonans kararlılıkları da genellikle yapıdaki süstituentler tarafından kolayca sağlanır.

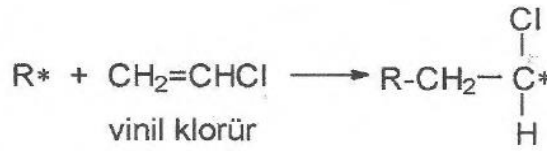
Serbest radikaller, polimerizasyon ortamında yapılan etkiler sonucu da oluşturulabilirler. Azobisisobütironitril (AIBN) ve benzoil peroksit(BPO) gibi organik bileşikler ısıtıldığında bozunarak serbest radikalleri oluştururlar.

Benzoil peroksit 70-80 °C'de ısıtıldığında parçalanarak benzoil oks radikallerini (R^*) oluşturur.



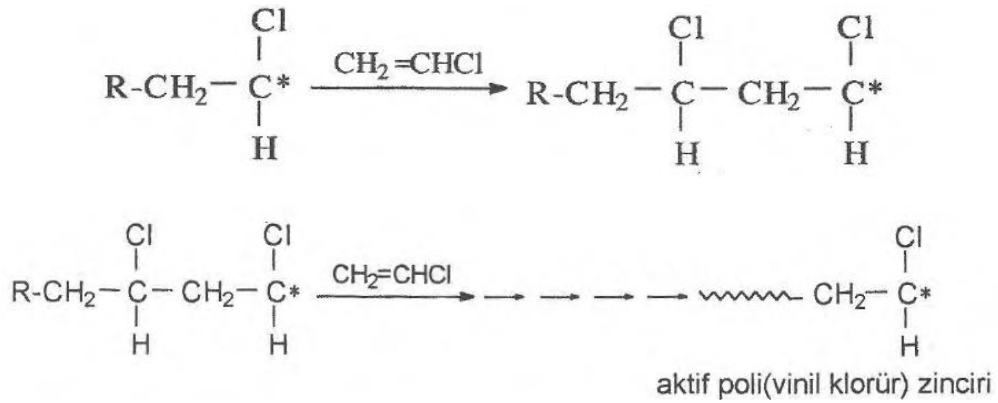
Şekil 1. 3. Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının bozunma reaksiyonu

Benzoil oksî radikalleri ile vinil klorür monomerinin π elektronları etkileşime girerek ilk radikalik aktif monomerik merkezleri oluşturur.



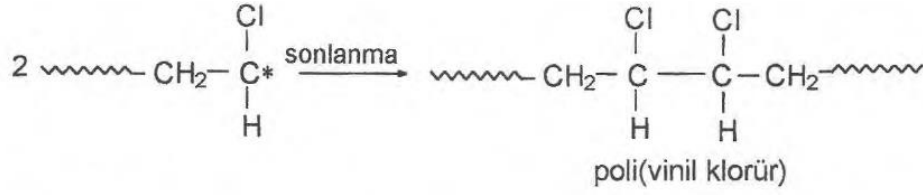
Şekil 1. 4. Aktif monomerik merkez oluşumu

Radikalik aktif monomerik merkezler, vinil klorür moleküllerini yapıya ekleyerek polimer zincirlerinin büyümesini sağlar.



Şekil 1. 5. Polimer zincirlerinin büyüme aşaması

Büyümeye devam eden aktif polimer zincirleri radikal uçlarından birleşerek sonlanma tepkimeleri aracılığıyla pasif hale gelirler [12].

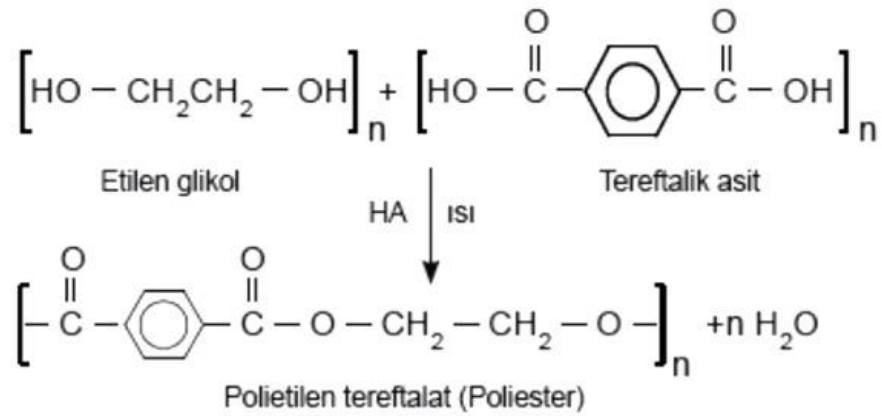


Şekil 1. 6. *Polimerleşmede sonlanma*

1.4.2. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon

Polimerleşmenin basamaklı mekanizma üzerinden ilerlemesi için tepkimeye giren monomer veya monomerlerin $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ vb. gibi en az iki farklı fonksiyonel grup içermesi gerekmektedir. Bu gruplar sayesinde kondenzasyon ürünü oluşur. İki farklı fonksiyonel grup birbirleriyle tepkimeye girer ve aradan su, alkol gibi düşük molekül kütleli bir molekül ayrılır ve basamaklı tepkime gerçekleşir. Basamaklı polimerleşmede elde edilen polimerin ağırlığı süreç ilerledikçe artar ve yüksek değerlere ulaşır [11].

Bu polimerizasyonda polimer zincirlerinin büyümesi fonksiyonel gruplar üzerinden gerçekleşen tepkimelerle basamak basamak ilerler. Örneğin; poliamitler (nylon grubu polimerler), PET (polietilenteraftalat), poliüretanlar ve poliesterler bu polimerizasyonla elde edilen polimerlerdir. Bu yöntemde ilk aşamada iki monomer molekülü birleşerek bir dimer oluşturur. Oluşan dimer daha sonra başka bir monomer veya dimer molekülü ile tepkimeye girer. Bu tepkimeler polimerizasyon süresince devam ederek zincir uzunluğu artar. Tepkime devam ettikçe ortamdaki küçük monomer ve dimer moleküllerinin miktarı azalırken polimerin mol kütlesinin yavaş yavaş artması sağlanır [7].



Şekil 1.7. *Kondenzasyon yolu ile poliester oluşumu*

1.5. Polimerizasyon Sistemleri

Polimerizasyon tepkimeleri, kullanılan monomerin ve tepkime ortamının özelliklerine göre farklı sistemler üzerinden ilerleyerek gerçekleşir. Bunlar; kütle (yığın), çözelti, süspansiyon, emülsiyon ve arayüzey polimerizasyonudur.

1.5.1. Kütle (yığın) polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, özellikle çözücü içermeyen sistemlerin tercih edildiği durumlarda öne çıkar. Bu teknik, başlangıçta yalnızca monomer bileşeni ile bu monomer içinde dağılabilen bir başlatıcının karışımını içeren bir ortamda gerçekleşir. Reaksiyon ortamında herhangi bir yabancı fazın bulunmaması, oluşan ürünün yüksek derecede saf kalmasını sağlar. Bu yöntem, katkı maddesi kullanılmaması nedeniyle özellikle kirleticilerin minimum düzeyde tutulmasının gerektiği ileri teknoloji uygulamalarında tercih edilmektedir. Ayrıca serbest radikal mekanizmasına dayanan katılma polimerizasyonları için sıklıkla kullanılan bir yaklaşımdır. Ortaya çıkan yüksek saflıktaki polimerler elektronik, biyomedikal ve optik malzeme üretiminde önemli avantajlar sağlar. Tekniğin dezavantajı ise polimerleşme esnasında ortam viskozitesinin artması ve bu nedenle de ısı aktarımı ve karıştırmanın zorlaşmış olmasıdır [13].

1.5.2. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonunda ortaya çıkan dezavantajları ortadan kaldırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu nedenle polimerizasyon işlemi, monomeri çözebilen sıvı ortamında gerçekleştirilir. Tepkimenin başlangıcında ortamda monomer ve başlatıcıyla beraber çözücü de bulunur. Çözücü, monomerle birlikte başlatıcıyı da çözebildiği için ortam homojen hale gelmiş olur. Bu durumda polimerizasyon, homojen çözelti polimerizasyonu olarak adlandırılır. Eğer çözücü, monomeri çözer ancak oluşan polimeri çözemezse polimer toz veya tanecikler halinde çökerek veya çöktürülerek ortamdan ayrıştırılır. Bu durumda polimerizasyon, heterojen çözelti polimerizasyonu olarak adlandırılır. Çözelti polimerizasyonunda viskozitenin düşük ve ısı aktarımının kolay olması, sıcaklık kontrolünün kolay yapılabilmesi ve elde edilen ürünün doğrudan kullanılabilmesi yöntemin avantajlı hale gelmesini sağlamaktadır. Ancak çözücünün zincir transferine yol açarak elde edilecek polimerin molekül kütlesinin

düşmesine neden olması, çözücünün polimerden uzaklaştırılmasının bozunmalara yol açması ve çevre kirliliği yaratabilmesi gibi durumlar yöntemin dezavantajları olarak karşımıza çıkmaktadır [9].

1.5.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda çözücü olarak monomeri çözmeyen su gibi bir çözücü kullanılır. Su, monomeri çözemediği için ayrı fazlar halinde su ve monomer birbirinden ayrılır. Eğer karıştırma işlemi iyi yapılırsa su-monomer faz ayrımı engellenerek monomerin su içinde dağıtılması sağlanmış olur. Kullanılan katalizör veya başlatıcı, monomerin fiziksel haline göre kullanılır. Eğer monomer sıvıysa monomere, monomer gaz halindeyse reaksiyon ortamına dahil edilir. Kullanılan başlatıcılar çoğunlukla benzoil, diasetil lauril ve t-bütil gibi peroksit türevi bileşiklerdir. Bazı durumlarda ise Azobisisobutyronitril (AIBN) gibi azo bileşikler de başlatıcı olarak kullanılabilir. Her iki durumda da başlatıcı organik bileşiktir ve genellikle suda çözünmez. Kullanılan başlatıcı miktarı monomerin reaktivitesine veya polimerizasyon derecesine bağlı olarak monomerin ağırlığının % 0,1 ile % 0,5'i arasında değişir. Süspansiyon polimerizasyonunda monomerin dışında diğer bir önemli bileşen ise süspansiyon ajanıdır. Süspansiyon ajanı, elde edilen ürünün homojenliğini sağlama ve sürecin kontrol edilmesi işlemlerinde önemli bir yere sahiptir. Monomerin % 0,01 ile % 0,5 ağırlığında kullanılır. Süspansiyon polimerizasyonundaki en büyük sorun taneciklerin birleşerek toplanma eğilimi göstermesi sonucu değişik miktarlarda polimer içeren tanecikler oluşturmaktır. Monomer damlalarının birleşmesi ise stabilizatör denilen kimyasallar katılarak önlenabilir [10].

1.5.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda ortamda monomerler, su, suda çözünebilen bir başlatıcı ve emülsiyon yapıcı maddeler bulunur. Süspansiyon polimerizasyonundan temel farkı, başlatıcı olarak suda çözünen bir bileşik kullanılmasıdır. Su hem monomerin damlacıklar halinde dağılmasını hem de başlatıcıyı çözerek serbest radikallerin oluşmasını sağlar. Bir ucu hidrofil bir ucu hidrofobik olan emülsiyon yapıcı maddeler ise monomerleri ve oluşacak polimeri kararlı halde tutmak için kullanılır. Bu maddelerin hidrofob kısmı monomerleri hapseder, hidrofil kısmı ise suya yönelir. Yani su ile monomerlerin arasına girerek monomerlerin yapışmasını engellemiş olurlar. Polimerizasyon süreci başlatıcıyla

monomerlerin birbirlerine ulaşmasıyla başlar, ortamdaki monomer damlacıkları bitinceye kadar devam eder. Emülsiyon polimerizasyonu, polimerizasyon hızının yüksek olması ve yüksek molekül ağırlığına sahip polimer elde edilmesi nedeniyle diğer polimerizasyon tekniklerinden üstündür. Ayrıca organik çözücü kullanımına gerek duyulmaması, ısı transferinin kolay ve viskozitenin düşük olması, rahat bir şekilde sıcaklık kontrolünün yapılabilmesi, elde edilen polimerin doğrudan kullanılabilir olması, kütle (yığın) ve çözelti polimerizasyonlarına kıyasla daha güvenli olması da yöntemin avantajları arasında yer almaktadır [9].

1.5.5. Arayüzey polimerizasyonu

İki fazdan oluşan sistemlere uygulanan polimerizasyon tekniğidir. Bu polimerizasyonun emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonlarından farkı, fazlar arasında karıştırma yapılmamasıdır. Polimerizasyon, iki fazın birbirlerine temas eden arayüzeylerinde gerçekleşir. Arayüzeyde oluşan polimer sürekli ortamdaki uzaklaştırılarak polimerizasyon sürecinin ilerlenmesi sağlanır [14].

1.6. Kompozit Kavramı

Polimerlerin mekanik ve termal özelliklerini artırabilmek için yıllardır geleneksel olarak bazı dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak pudra, cam fiber, karbon black, silikatlar ve kalsiyum karbonatlar verilebilir. Kompozit malzemelerin ilk uygulamalarına polimer esaslı cam takviyeli kompozitlerle radar kubbeleri yapılarak başlanmıştır. Bu kompozitler hafiflik, elektro manyetik geçirgenlik, atmosfer şartlarına dayanıklılık ve mekanik özellikleri nedeniyle tercih edilmiştir. Son yıllarda dolgu maddesi olarak 100 nm'den küçük nano parçacıklar tercih edilmektedir. Çünkü nano parçacıklar, kompozitlerin fiziko-mekanik özelliklerini çok daha önemli boyutta geliştirebilmektedir [15,16].

En az iki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerinin yeni ve tek bir malzemede makro-nano düzeyde birleştirilmesi sonucu oluşturulan malzemeler kompozit olarak adlandırılırlar. Kompozit malzemelerin hazırlanmasındaki temel amaç, farklı maddelerin en iyi özelliklerini tek bir madde altında birleştirmektir. Kompoziti oluşturan bileşenler arasında güçlü kimyasal etkileşimler bulunmaz. Bu nedenle bileşenlerin birbirleriyle temas ettiği noktalar çoğu kez gözle ayırt edilebilir [9,16].

En basit kompozit malzeme, matris ve takviye edici (dolgu maddesi) adları verilen iki bileşenden oluşur. Matris kompozitin sürekli fazını oluşturur. Parçacık takviyeli kompozit malzemelerde, malzemelerdeki parçacıkları bir arada tutar. Elyaf takviyeli kompozitlerde ise düzenlenmiş elyafları bir arada tutarak kuvvetleri elyafa iletir, elyafları çevresel etki ve darbelerden korur ve çatlakları durdurur. Ayrıca matris, kompozitin şeklini de belirler. Matrisin kullanım sıcaklığı bir kompozitin kullanım sıcaklığını belirler. Takviye edici ise kompozitin kesikli fazını oluşturur. Kompozitin mekanik dayanıklılığından sorumludur ve bu etkisi çoğu zaman kompozit içerisindeki hacmi %10'u geçtiğinde gözlenmeye başlar. Kompozit malzemelerin özellikleri, bu iki fazın miktarlarına ve özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterir [9,16].

Yeni sentezlenen bir malzemeyi kompozit olarak adlandırabilmek için;

- Farklı fiziksel ve mekanik özelliklere sahip en az iki ya da daha fazla malzemenin bir araya getirilmesi ve bu malzemelerin birbirinden farklı ara yüzeylere sahip olması
- Tek bir bileşen ile sağlanamayan mekanik özelliklerin elde edilmesi
- Optimum özellikler elde etmek amacıyla, bir malzemenin diğer bir malzeme içerisinde kontrollü bir şekilde dağıtılmasıyla iki farklı malzemenin birleştirilerek kompozit bir malzeme oluşturulması
- Kompoziti oluşturan malzemelerin en iyi özelliklerinin bir araya getirilmesi gerekir [16].

Kompozit malzemelerin avantajları şunlardır [16].

- Yüksek dayanım
- Yüksek korozyon direnci
- Yüksek ısı iletkenliği
- Hafiflik
- İyi aşınma direnci
- Yüksek sıcaklık kapasitesi

Kompozit malzemelerin dezavantajları şunlardır [16].

- Üretimde zorluk
- Yüksek maliyet
- İşlenme zorluğu
- Geri dönüşümünün olmaması
- Gerekli yüzey kalitesinin elde edilememesi

Kompozitler farklı yaklaşımlarla kendi içlerinde gruplandırılabilirler. Bunlardan en yaygını matris ve takviye malzemesi türüne göre yapılan sınıflandırmadır [16].

Takviye edici malzemesine göre kompozitler üç farklı grupta sınıflandırılır.

1. Elyaf takviyeli kompozit malzemeler
 - a) Sürekli elyaf takviyeli
 - b) Kesikli elyaf takviyeli
 - c) Rastgele düzlemsel olarak yönlendirilmiş elyaf takviyeli
2. Parçacık takviyeli kompozit malzemeler
 - a) Büyük parçacıklarla dayanımı artırılmış kompozitler
 - b) Dispersiyonla dayanımı artırılmış kompozitler
3. Tabakalı kompozit malzemeler

Matris malzemesine göre de kompozitler üç farklı grupta sınıflandırılır.

1. Polimer matrisli kompozit (PMC)
 - a) Termosetler
 - b) Termoplastikler
 - c) Elastomerler
2. Metal matrisli kompozit (MMC)
3. Seramik matrisli kompozit (CMC)

Polimer Matrisli Kompozitler (PMC): Matris malzemesi olarak polimer reçinesi; takviye malzemesi olarak da fiberler, karbon tabanlı malzemeler (grafit, grafen, karbon nanotüp gibi) ve metal oksitler gibi bileşenler içeren kompozitlerdir. Matris ve takviye fazları arasında güçlü etkileşimler (kimyasal bağlar) olabileceği gibi zayıf etkileşimler (sürtünme kuvvetleri) de olabilir. Takviye malzemeleri uygun polimer malzemeleriyle arayüz etkileşimleri sonucu kaplanarak kompozit elde edilir. Bu tür kompozitler, düşük maliyetleri, fabrikasyon işlemlerinin kolay ve korozyona karşı dayanıklı olmaları ve oda

sıcaklığında sahip oldukları özellikleri nedeniyle kompozit uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Polimer matrisli kompozitler arasında yüksek performansa sahip fiber tabanlı polimer kompozitleri korozyona karşı dirençleri, yorulmaya dayanıklılıkları, hafiflikleri ve kolay kullanımları gibi nedenlerden dolayı uzay ve uçak araçları, elektronik aygıtlar, medikal malzemeler ve ev gereçlerinin üretimi alanlarında tercih edilmektedir. PMC'ler termoplastikler, termoplastikler ve elastomerler olmak üzere üç grupta incelenir.

Termosetler, çapraz bağlı bileşiklerdir. Bu nedenle uzun ömürlü ve ısıya dayanıklı malzemelerdir. Yeniden işlenemez ve şekillendirilemezler. Isı uygulandığında katı hale geçerler ve geri eski durumlarına döndürülemezler. Isı ve basınç altında akmaya karşı dirençlidirler.

Termoplastikler, ısıyla şekillendirilebilirler. İşlenmeleri sırasında kimyasal reaksiyona girmedikleri için inert katı madde olarak kullanılırlar.

Elastomerler, termoset yapılı polimerlerdir. Esnek ve elastik yapıya sahiptirler. Polimer zincirleri arasında çapraz bağ mevcuttur. Oda sıcaklığında uygulanan gerilmeyle kendi uzunluklarının en az iki katı kadar esneme gösterirler, gerilim ortadan kalktığında ise eski boyutlarına dönerler [17].

Metal Matrisli Kompozitler (MMC): Matris malzeme bir metaldir. MMC ile polimerin dayanıklılığı, aşınma ve akma direnci ve ısı iletkenliği gibi özellikleri iyileştirebilir. Polimer matris kompozitlere göre daha yüksek sıcaklıklarda çalışma, yanmazlık ve organik sıvılarda bozulmaya karşı daha fazla direnç göstermeleri avantajları arasında yer almaktadır. Ancak polimer matrisli kompozitlere göre daha maliyetlidirler ve bu nedenle sınırlı kullanım alanlarına sahiptirler. Magnezyum, alüminyum, titanyum, bakır alaşımları ve süper alaşımlar bu kompozitlerde tercih edilen malzemelerdir [18].

Seramik Matrisli Kompozitler (CMC): Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon ve deformasyona karşı direnç gösteren kompozitlerdir. Yoğun gerilme kuvvetleri karşısında kırılma ve çatlama eğilimi gösterirler. Bu nedenle gerilme kuvveti gereken uygulamalarda kullanılamazlar. Seramiklerin çatlak dayanıklılığı bu kompozitlerin geliştirilmesiyle önemli ölçüde iyileştirilmiştir [18].

1.7. Polimer Matrisli Kompozitlerin Elde Edilmesinde Kullanılan Yöntemler

Polimer matrisli kompozitler; çözeltide birleştirme (harmanlama), eriyikte karıştırma ve yerinde polimerizasyon (in-situ) olmak üzere üç yöntemle elde edilirler.

1.7.1. Çözeltide birleştirme (harmanlama)

Çözeltide birleştirme, hazırlanması esnasında özel bir araç gerektirmediği için özellikle büyük ölçekli üretimlerde en çok kullanılan yöntemdir. Çözelti ve eriyik karıştırma olmak üzere kendi içinde iki grupta incelenir.

Çözelti karıştırma yönteminde polimer öncelikle su, kloroform, aseton, toluen ve diklorometan gibi çözücüler içerisinde çözünür. Daha sonra kompozit elde etmek üzere kullanılacak takviye maddesi ile hazırlanan polimer çözeltisinin istenen bileşimini sağlamak için ısıtma, mekanik karıştırma veya ultrasonik karıştırma işlemleri uygulanır. Son olarak çözücünün buharlaştırılmasının ardından film oluşturma ya da çöktürme yöntemiyle kompozit malzeme elde edilir.

Polimerin uygun bir çözücüde çözünmesinin zor olduğu durumlarda eriyik karıştırma yöntemi kullanılır. Bunun için de emülsiyon ya da süspansiyon çözeltileri kullanılabilir. Bu nedenle yönteme emülsiyon veya süspansiyon karıştırma da denir. Eriyik karıştırma yöntemi, çözücü gerektirmediği için kompozit üretim süreçlerinde daha kullanışlıdır [19].

1.7.2. Eriyikte karıştırma

Eriyikte karıştırma, çözücü gerektirmediği için özellikle termoplastik polimer kompozitlerin hazırlanmasında sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Çevre dostu ve yüksek verimli olması, kolay şekil verilebilmesi yöntemin avantajları arasındadır. Bu yöntemde polimer erime sıcaklığının üstünde ısıtılarak viskoz polimer eriyikleri (matris) elde edilir. Matrise iletken takviye malzemeleri entegre edilerek karıştırılır. Takviye malzemeleri, hızlı ve homojen bir şekilde matriste dağıldığı için etkili ve verimli kompozit malzeme elde edilmiş olur. Ancak kullanılan ekipmanların yüksek maliyetli olması, düşük ısı kararlılığına sahip polimerlerin yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında termal olarak bozunma göstermesi yöntemin olumsuz yönleri olarak karşımıza çıkmaktadır [20].

1.7.3. Yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemi

Yöntem, ortamda bulunan takviye malzemesi varlığında monomerlerin polimer oluşturmaya esasına dayanır. Özellikle polimer matrisinde homojen dağılan grafen fazlı kompozitlerin hazırlanmasında çok kullanılan bir yöntemdir. Matris malzemesi olarak kullanılacak monomerle dispers edilen takviye malzemesi uygun bir çözücüde karıştırılır. Uygun bir başlatıcı varlığında ısı veya radyasyon etkisiyle polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Metal oksit/polimer, polistiren (PS)/grafen, poli(metil metakrilat) (PMMA)/genleşmiş grafit gibi polimer kompozitleri bu yöntemle elde edilebilmektedir [21].

1.8. Polimerlerin Termal Özelliklerinin Analizi

Polimerlerin termal özelliklerinin analizinde camsı geçiş sıcaklığı, erime noktası, termal bozunma sıcaklığı gibi parametreler kullanılmaktadır. Termal analiz verileri kullanılarak polimerlerin üretim süreçleri, işleme teknikleri, uygulama alanları ve uyumlu malzeme seçimleri hakkında karar verilebilir. Polimerlerin ısısal geçişlerinde değişen özelliklerini belirlemek amacı ile kullanılan analiz türlerinin başlıcaları Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemleridir.

1.8.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) bir polimerin kütle kaybı hızını, sıcaklık veya zaman değişimlerinin fonksiyonu olarak inceleyen tekniktir. Polimerin ağırlığında meydana gelen değişimlerin kontrol edilen şartlarda sıcaklığın değiştirilmesiyle ölçümüne termogravimetri denir. Sıcaklığın fonksiyonuna karşılık kütle değişimi grafiği, termogram ya da termal bozunma grafiği olarak adlandırılır. DTG (diferansiyel termogravimetri) analizinde ise zamana karşılık kütle kaybı hızı ölçülür. TGA yöntemi, çoğunlukla polimerlerin termal kararlılıklarının belirlenmesinde kullanılır. TGA cihazı yüksek hassasiyette bir terazi ile desteklenen numune kefesinden, ısıtma sağlayan bir fırından ve termal analiz atmosferini oluşturacak bir gaz girişi sisteminden oluşur [22].

1.8.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), referans bir maddeye göre koruyucu bir gaz atmosferinde belirli hızda ısıtılan bir polimerin sıcaklık veya zaman karşısındaki sıcaklık değişimini (ΔT) ortadan kaldırmak için ihtiyaç duyulan ısı miktarını belirleyen bir analiz tekniğidir. Bu teknikte örnek ve referans numunelerin sıcaklıkları aynı tutulur ve aynı anda enerji verilir. Eğer numunelerin aynı sıcaklıklarda kalabilmesi için farklı miktarlarda ısı gerekiyorsa örnek numuneye verilen ısı miktarı değişir. Her iki numunenin sıcaklıkları zamanla aynı şekilde yükselir. DSC, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık karşısındaki enerji değişim hızını ölçer. Polimerin termal özelliklerini incelemek için, ölçüm sonuçları grafiğe kaydedilir. DSC, düşük maliyetli ve hızlı olması nedeniyle termal analiz için en çok tercih edilen yöntemlerden biridir [23].

1.8.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Referans bir maddeye göre ısıtılan bir polimerin sıcaklık veya zamana karşı sıcaklık değişiminin (ΔT) grafiğe geçirildiği yöntemdir. Bir numunenin ısıya verdiği tepkileri gözlemleyerek, kimyasal durumunu belirlemek ve miktarını analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir. DTA tekniğinde, örnek numune ve ısıl değişim göstermeyen inert bir referans maddenin sıcaklıkları bir süre boyunca karşılaştırılır. Bunun için de belirli bir sıcaklık aralığında numune ve referans aynı hızda ısıtılır. Isıtma esnasında faz değişimi ve kimyasal tepkimeler nedeniyle numunenin sıcaklığı değişir. Bu nedenle referans ile numune arasında bir ısı farkı meydana gelir. Ölçüm esnasında örnek numunede meydana gelen ekzotermik veya endotermik değişimler, referans numuneye göre tespit edilir [18].

DTA eğrisi erime, süblimleşme, kristalleşme ve camsı geçiş sıcaklığı gibi maddede meydana gelen dönüşümlerle ilgili bilgi verir. DTA eğrisinin altındaki alan ise entalpi değişimini gösterir [24].

1.9. Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığı ve bozunma hızı, termal kararlılıklarını etkileyen faktörlerdir. Bu nedenle kinetik analiz ve kinetik parametrelerin belirlenmesi, polimerlerin termal bozunma süreçleri için önemlidir. Kinetik parametreler, sıcaklığın dönüşüm fonksiyonu $[g(\alpha)]$ olarak belirlenir. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi ve Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi polimerlerde aktivasyon enerjisini hesaplamak

için kullanılan yaygın yöntemlerden ikisidir. Bu yöntemler, heterojen kimyasal tepkimeler için temel kinetik denklemlerden türetilmiştir. Yöntemlerin kesin sonuç vermesi ve analizlerinin kolay olması için TGA verileri kullanılır. Termogravimetrik çalışmalar, kinetik parametrelerin dönüşüm üzerindeki etkisini belirlemek için dakikada 10, 15, 20 ve 25 °C gibi farklı ısıtma hızlarından elde edilen ağırlık kaybı eğrileri analiz edilerek gerçekleştirilir [25-27]. Tez çalışmamızda da bu yöntemlerden faydalanılmıştır.

1.9.1. Flynn-Wall- Ozawa (FWO) yöntemi

Flynn-Wall-Ozawa yöntemi, polimerlerin aktivasyon enerjisi (E_a) ve ön faktör (A) değerlerinin, farklı ısıtma hızlarında elde edilen sıcaklık–ağırlık kaybı eğrilerinden hesaplandığı bir yöntemdir. Bu modeldeki temel varsayım, dönüşüm fonksiyonu $f(\alpha)$ 'nın, dönüşüm derecesi α 'nın tüm değerleri için ısıtma hızındaki değişimden bağımsız olmasıdır. Sabit α değerleri için sıcaklık ölçümleri, farklı ısıtma hızları (β) altında gerçekleştirilir. Daha sonra farklı ısıtma hızları için $\log \beta - 1000/T$ grafiği çizilir ve elde edilen paralel doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenir. FWO yöntemi temelde, birden fazla tepkimenin aynı anda gerçekleştiği polimerik sistemlerde aktivasyon enerjisinin zamana göre değişimini belirlemek için kullanılır [25,26].

FWO yöntemiyle aktivasyon enerjisi hesabı aşağıdaki eşitliğe (1.1) göre yapılır.

$$\log \beta = \log \left[\frac{AE_a}{g(\alpha)R} \right] - 2,315 - \frac{0,457E_a}{RT} \quad (1.1)$$

β : Isıtma hızı (°C/dk)

T: Ortam sıcaklığı (K)

R: İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

Eşitliğe göre, $\log \beta - 1000/T$ grafiğinin eğiminden yararlanılarak aktivasyon enerjisi (E_a), $-0.457 E_a/R$ bağıntısı üzerinden hesaplanmaktadır.

1.9.2. Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi

KAS yöntemi, farklı ısıtma hızlarında (β) gerçekleştirilen analizler aracılığıyla, aktivasyon enerjisinin (E_a) dönüşüm derecesi (α) ile olan bağımlılığını hesaplayan bir kinetik analiz yöntemidir. Dönüşüm oranını belirlemek için, farklı ısıtma hızlarında yapılan deneylerde belirli sıcaklık değerleri ölçülür. KAS yönteminde ısıtma hızlarıyla sıcaklıklar arasındaki ilişkiyi incelemek için, $\ln(\beta/T^2)$ ' ye karşılık $1000/T$ ' nin grafiği çizilir. Elde edilen doğrusal grafiğin eğimi üzerinden aktivasyon enerjisi (E_a) değeri hesaplanır. KAS yöntemi ile aktivasyon enerjisi hesabı aşağıdaki eşitliğe (1.2) göre yapılır [27-29].

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (1.2)$$

β : Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C} / \text{dk}$)

T: Ortam sıcaklığı (K)

A: Arrhenius sabiti

α : Dönüşüm

E_a : Aktivasyon enerjisi (J/mol)

R: İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

1.10. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Dış elektrik alan etkisiyle enerji depolayabilme özelliği gösteren malzemeler “dielektrik malzemeler” olarak adlandırılır. Polimer bazlı dielektrik malzemeler, inorganik ve seramik dielektrik malzemelere kıyasla yüksek esneklik, kolay ve düşük maliyetle işlenebilirlik, kimyasal kararlılık gibi avantajlı yönleri fazla olduğu için daha çok tercih edilirler. Ancak polimer bazlı dielektrik malzemelerin termal kararlılıklarının düşük olması dezavantajları olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle geniş uygulama alanlarında kullanımları kısıtlıdır. Bunun için de polimer zincirlerine polarize olabilen gruplar eklenip, serbest hacim arttırılarak malzemenin dielektrik özellikleri geliştirilebilir [30].

Malzemeler, elektriksel alan altında iletkenler ve yalıtkanlar olarak iki grupta incelenir. Serbestçe hareket edebilen elektronlar veya iyonlar bulunduran malzemeler

iletken, bulundurmayan malzemeler ise yalıtkan olarak adlandırılır. Dielektrik malzemelerde serbest elektronlar yoktur ve yüklerin hareketleri kısıtlıdır. Bu nedenle elektriği iletmezler, yani yalıtkandırlar. Fakat elektrik alanın etkisi altında kalırlar. Dışarıdan uygulanan elektrik alan sonucu, atomlar ve elektronlar yer değiştirerek elektrik yük merkezlerinin kayması ve elektriksel kutuplanma (dipoller) oluşur. Bu durum, dielektrik malzemenin yüzeyinde elektriksel yük birikimine yol açar. Eğer malzemenin yapısındaki yükler yer değiştiremezse dışarıdan uygulanan elektriksel alanın etkisiyle bu merkezlerde bir değişim oluşur. Malzemenin elektrik alana karşı gösterdiği bu değişime (tepkiye) kutuplanma (polarizasyon) denir. Dielektrik malzemelerin elektriksel davranışlarını açıklamada kutuplanma önemli bir faktördür ve elektrik alan şiddetine bağlı değildir. Kutuplanmanın derecesi maddeyi oluşturan moleküllerin özelliklerine bağlıdır [31,32].

Birçok polimer, genellikle elektriksel olarak yalıtkan özellik gösterir. İletkenliği sağlamak için polimere nanoparçacıklar takviye edilerek iletken nanokompozitler elde edilir. Bu malzemeler ise şarj edilebilir bataryalar, kalkanlar, sensörler, elektrotlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir [33].

Bir malzemenin kullanım alanlarının belirlenebilmesi için elektriksel davranışlarının bilinmesi gerekir. Bu bağlamda, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri temel bilgi sağlayan iki önemli ölçüttür. Polimerlerin dielektrik özellikleri ise sıcaklık ve frekansa bağlı olarak dielektrik sabiti ile dielektrik kayıp faktörlerinin değişimlerine bağlıdır [34].

Dielektrik sabiti (ϵ'), bir malzemenin polarizasyon olayının derecesini göstermektedir. Malzemenin kutuplanma özelliğini ifade eden bir ölçümün göstergesidir ve elektriksel alan altında elektriksel enerjiyi ne kadar iyi depolayabildiğini ifade eder. Dielektrik sabiti, dielektrik polimer için kritik bir elektriksel parametredir. Dielektrik sabitinin büyüklüğü hareketli (polarize olabilen) elektrik yüklerinin miktarına, polarizasyonun zamanla değişimi olan elektrik alan frekansına ve bu yüklerin malzeme içindeki hareketliliğine bağlıdır. İyi bir dielektrik polimer sıcaklık artışı ve elektriksel alanın frekansındaki değişikliklerden etkilenmemelidir. Ancak bu özelliklere sahip dielektrik malzemeler belirli uygulamalar için kararlı ve güvenilir performans gösterebilirler. Bir malzemenin dielektrik sabitinin değeri; boşluğun potansiyel farkının,

malzemenin ortamındaki potansiyel farkına oranı şeklinde tanımlanır. Polimerlerin dielektrik sabitleri genellikle ikiden büyüktür [35-37].

Dielektrik kayıp (ϵ''), değişken voltaj koşullarında dielektrik malzemenin ısınarak enerji kaybetmesi olayıdır ve frekansa bağlı olarak değişkenlik gösterir. Yüksek frekanslı uygulamalara uygun malzemelerde bu kayıp daha fazladır. Dielektrik kayıp, malzemenin polarizasyonundaki değişikliklerden önemli ölçüde etkilenir. Malzemedeki elektronlar küçük bir alternatif akımın akışı sayesinde hareket ederler [30].

Dielektrik sabiti, katı malzemelerin önemli özelliklerinden birisidir. Katı malzemelerin dielektrik sabiti değeri, C (kapasitans) ve DF (kayıp faktörü) değerlerine bağlı olarak aşağıdaki eşitliğe (1.3) göre hesaplanır [38].

$$\epsilon' = C \frac{d}{\epsilon_0 A} \quad DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.3)$$

ϵ' : Dielektrik sabiti

DF: Kayıp faktörü

C: Numunenin kapasitansı (F)

ϵ'' : Dielektrik kayıp

d: Numunenin çapı (m)

A: Numunenin alanı(m²)

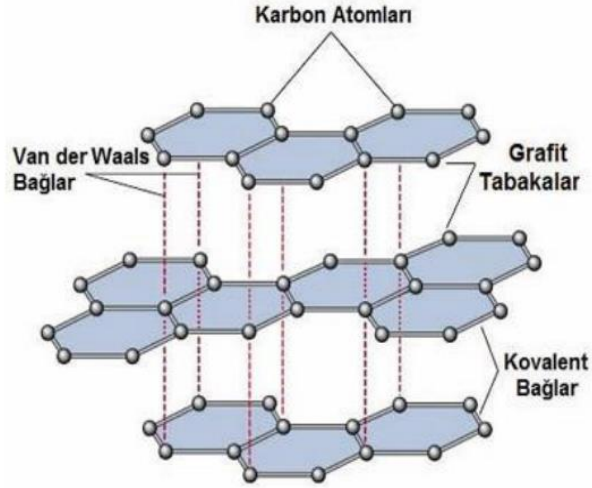
ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10⁻¹² F/m)

1.11.Çalışmada Kullanılan Malzemelerin Özellikleri

1.11.1. Grafit

Grafit; sahip olduğu termal, mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı büyük ilgi gören karbon esaslı tabakalı bir malzemedir. Altıgen karbon atom halkalarından oluşmuş tabakalı bir yapı olup grafen tabakalarının üst üste gelmesi ve aralarında zayıf Van der Waals bağları ile tutulması sonucu oluşur. Her bir karbon atomu, diğer üç karbon atomuna sp² hibritleşmesi yaparak sigma bağları ile bağlanır. Karbon atomlarının dördüncü elektronu ise pi bağlarında yer alır. Bu pi bağları lokalize olmadığından grafit elektrik iletkenliği gösterir. Grafit sürtünmeye maruz kaldığında, tabakalar arasındaki zayıf bağlar kırılır ve kağıt yüzeyine yayılan grafen ile grafit tabakaları yazı izlerini oluşturur. Ayrıca

grafit; aktif karbon, is ve kemik kömürü gibi mikro kristal yapılara sahip farklı formlarda da bulunabilmektedir [39].



Şekil 1.8. Grafitin geometrik yapısı

Grafit, oldukça yumuşak yapıda, yağsı dokunuma sahip ve ince levhalar halinde bulunabilen, bükülme özelliği gösteren bir malzemedir. Siyah ve gri renkte olup, çizgi rengi kül rengindedir ve iyi bir yağlayıcı özelliğe sahiptir. Doğada kristal, pul ve amorf olmak üzere farklı formlarda bulunur; bunlar arasında en nitelikli form kristal grafitir. Sertliği 1, yoğunluğu 2 g/cm^3 tür. Normal koşullarda 3500°C 'ye kadar yanmayan, ancak oksijenli ortamda $620-670^\circ\text{C}$ 'de yanabilen bir maddedir. Yaklaşık 3927°C sıcaklıkta erimekte, 4500°C sıcaklıkta ise buharlaşmaktadır. Erime sıcaklığına geldiğinde doğrudan katı halden gaz hale geçen bir maddedir. Normal şartlarda kararlı olup kimyasal bozunmalara karşı dayanıklıdır. Grafit, kömür ve diğer organik bileşikler oluşturan ana element olup yerkabuğunda yaklaşık % 0,2 oranında bulunur. Karbon elementinin doğal allotroplarından birisidir. Isı ve elektriği çok iyi iletir [40,41].

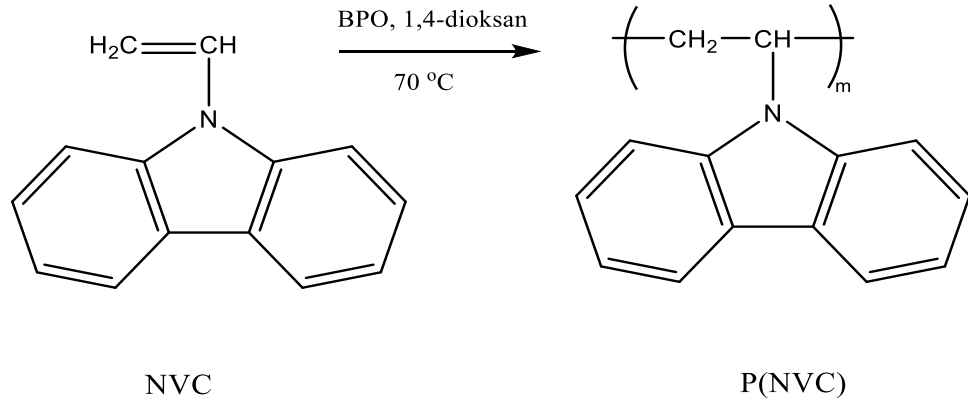
Genellikle doğada metamorfik zonlarda, şistler ve mermerlerle birlikte ya da magmatik kayaçların yakınında bulunur. Rejijonal metamorfizma alanlarında ise daha geniş rezervler ve yüksek tenörler oluşturabilmektedir. Grafitin doğadaki yatak tipleri; fillon, damar, adese ve yer yer dissemine şeklindedir. Bunun yanı sıra grafit sentetik olarak da üretilebilmektedir. Petrol koku veya antrasit agglomeralarının elektrik fırınlarında yaklaşık 4000°C 'ye kadar ısıtılmasıyla yapay grafit elde edilmektedir [40].

Özellikleri nedeniyle kullanım alanları çok geniştir. Yumuşak yapısı sayesinde kurşun kalem üretiminde ve hareketli metal aksamaların yağlanmasıda kullanılmaktadır. Ateşe ve asitlere karşı dayanıklı olması nedeniyle döküm ve refrakter sanayiinde, pota ve laboratuvar malzemeleri imalatında da yaygın kullanım alanı bulur. Siyah renkli, ateşe dayanıklı boyaların üretiminde de genellikle grafitten yararlanılır. Yüksek elektrik iletkenliği sayesinde elektrot, motor fırçaları, pil çubukları ve çeşitli elektronik cihazların üretiminde tercih edilmektedir. Ayrıca, lastik, otomobil balataları, kibrit ve motor yağlarında katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır [40].

1.11.2. N-Vinil karbazol (NVC)

N-vinilkarbazol (NVC), erime noktası 65°C olan beyaz kristal yapıda, toksik etkileri olan bir malzemedir. Çoğu aromatik ve polar organik çözücülerde, bazı alifatik çözücülerde ve sıcak alkolde iyi çözünür. Oda koşullarında katı halde olup, mol kütlesi 193,24 g/mol'dür.

Poli(N-Vinil karbazol), heterosiklik bir yapıya sahip olan karbazolün, vinil grubu (-CH=CH₂-) içeren bileşiğidir. Görünür ışıktaki yalıtkan, UV ışığında ise fotoiletken malzeme olup camsı, iletken ve kırılkan bir yapıya sahiptir. Polimer zinciri düz yapıdadır ve katıdır. Şarj edilebilir lityum iyon pillerinde enerji depolama malzemesi olarak, yapısında bulunan karbazol grubu sayesinde de optik ve elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Polimer endüstrisinde ise OLED'ler, organik güneş pilleri, kaplamalar ve optik lensler gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. P(NVC)'nin dielektrik sabiti düşük olup yaklaşık 3 civarındadır. Bu nedenle enerji depolama uygulamalarında kullanımı kısıtlıdır. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ise yüksek olup 227 °C civarındadır. Yüksek T_g ise işlenilebilirliğini kısıtlamaktadır. Bu nedenlerle P(NVC)'nin, polimerik malzeme olarak bazı uygulamalardaki kullanımı kısıtlanmış durumdadır [42,43]. NVC monomerinin polimerizasyon şeması Şekil 1.9' da gösterilmiştir.

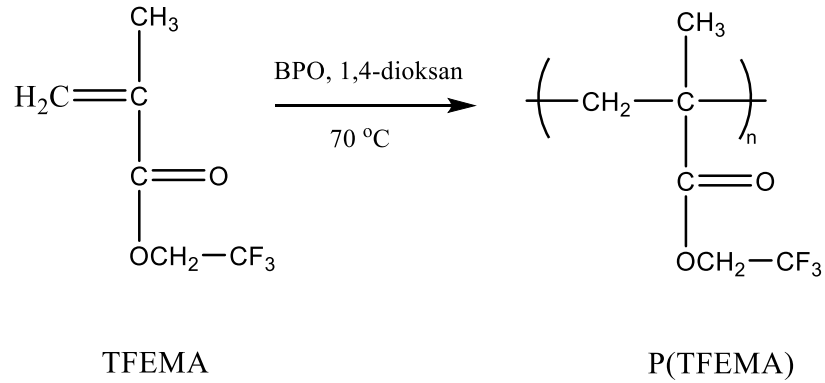


Şekil 1. 9. NVC monomerinin polimerizasyonu

1.11.3. 2,2,2-Trifloroetil metakrilat (TFEMA)

Metakrilatlar fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle polimer materyallerinin üretiminde önemli bir yere sahip olup, pek çok endüstri alanında kullanılmaktadırlar.

2,2,2-Trifloroetil metakrilat (TFEMA), trietilamin varlığında metakriloil klorür ve 2,2,2-trifloroetanolden sentezlenebilen yarı florlu bir monomerdır. Kimyasal inertlik, yüksek aşınma direnci ve düşük dielektrik sabiti gibi özellikler göstermektedir. Mol kütlesi 168,11 g/mol'dür. Yoğunluğu 1,81 g/mL olan sıvı bir maddedir.



Şekil 1. 10. TFEMA monomerinin polimerizasyonu

Poli(TFEMA) molekülünde bir karbon atomuna üç flor atomu bağlanmış ve ana polimer omurgasının dışına doğru uzanmış durumdadır. Polimer omurgası ise 2,2,2-trifloroetil birimine bağlı bir ester grubu içeren metakrilat grubundan oluşur ve bu yapı polimerin hidrofobikliğini ve kimyasal direncini artırır. Düşük kırılma indisi, hava koşullarına dayanıklılık, mükemmel ısı ve kimyasal direnç, yapışkan olmaması, şeffaflık, su ve yağ iticiliği ve elektrik yalıtım özelliklerine sahip bir polimerdir. Süperkritik karbondioksit polimerizasyon ortamında emülsiyon ve çözelti polimerizasyon yöntemleriyle serbest radikalik polimerizasyon yoluyla üretilmektedir [44]. TFEMA monomerinin polimerizasyon şeması Şekil 1.10’ da gösterilmiştir.



2. LİTERATÜR BİLGİSİ

Yılmaz 2019 yılında grafen oksit (GO)/polivinil alkol (PVA), indirgenmiş grafen oksit (rGO)/polivinil alkol (PVA) ve grafen/epoksi esaslı nanokompozit filmler üretmiştir. Çalışması sonucunda, ürettiği nanokompozit filmlerin elektriksel iletkenliğinin, termal özelliklerinin, maksimum gerilme değerlerinin ve ışık absorpsiyonunun artış yönünde iyileştiğini gözlemlemiştir [17].

Yetgin ve arkadaşları 2020 yılında polipropilen/grafit kompozitlerinin mekanik ve tribolojik özelliklerini incelemiştir. Bu kapsamda polipropilen polimerine ağırlıkça %1, %3, %5 ve %10 oranlarında grafit ilavesi yapılmış ve enjeksiyon kalıplama tekniğiyle çift vidalı ekstruderde granül kompozit numuneleri elde edilmiştir. Kompozit numunelerin aşınma ve sürtünme davranışları, kuru ortam koşullarında farklı hız ve yükler altında pim-disk sistemi kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, polimere eklenen grafit ile polimerin çekme dayanımının azaldığı, çekme modülünün ise arttığı görülmüştür. Ayrıca kompozitin aşınma oranı ve sürtünme katsayısının uygulanan yük ve kayma hızından bağımsız olduğu gözlemlenmiştir [21].

Akbaş 2019 yılında yaptığı çalışmada poliamid 6 polimerinin vaks ve grafit katkılı kompozitlerini sentezlemiş ve kompozitlerin dielektrik, iletkenlik ve mekanik özelliklerini incelemiştir. %5 grafit katkılı kompozitin iletken malzeme olarak kullanılabileceği, ancak yüksek frekanslarda dielektrik malzeme olarak uygun olmadığı tespit edilmiştir. Vaks katkısının ise malzemeye kopma ve kırılma direnci kazandırdığı, ancak dielektrik özellikler üzerinde önemli bir etki göstermediği gözlemlenmiştir [41].

Barım 2025 yılında yaptığı çalışmada P(NVC-ko-EMA) kopolimerinin ve kopolimerin ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranlarında grafit ile katkılanmış kompozitlerinin işlenebilirliğini, termal kararlılığını ve dielektrik özelliklerini incelemiştir. Sentezlenen kopolimer ve kompozitlerin P(NVC)'nin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü, en düşük camsı geçiş sıcaklığı değerinin ise %15 grafit katkılı kompozitte olduğu gözlemlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre grafitin termal kararlılığı arttırdığı tespit edilmiştir. En yüksek termal kararlılığa sahip kompozitin %15 grafit katkılı kompozit olduğu görülmüştür. Grafit takviyesiyle polimerin bozunma sürecinin hızlandığı, eşik enerjisinin düştüğü, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin ise grafit derişimine bağlı olarak yükseldiği gözlemlenmiştir. Sonuçlar ışığında sentezlenen kompozitlerin

termal kararlılık, işlenebilirlik gerektiren uygulamalar ve enerji depolama aygıtlarında fonksiyonel parçalar olarak kullanılabilecekleri öngörülmüştür [42].

Duyar 2013 yılında yaptığı çalışmasında eriyikte karıştırma yöntemiyle polistirenin organokil katkılı nanokompozitlerini hazırlamıştır. Bu kompozitlerin ısısal analizlerini DSC ve TGA yöntemlerini kullanarak yapmıştır. Çalışmada, polistirenin üretimi sırasında sıcaklıktaki değişimlerin herhangi bir bozunmaya yol açmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, %15 oranında organokil katkılı kompozitlerin, %10 oranında organokil katkılı kompozitlere kıyasla daha iyi ısısal özellikler sergilediği tespit edilmiştir [45].

Bağatır 2018 yılında yaptığı çalışmasında epoksi malzemeye grafen takviyesiyle hazırladığı kompozit malzemelerin çekme dayanımı üzerinde grafenin etkilerini incelemiştir. Grafen takviyesiyle kompozitlerin mukavemetinde önemli bir artış sağlandığı belirlenmiştir. Epoksi malzemeye %0,2 oranına kadar yapılan grafen takviyesinin, çekme dayanımını artırdığı, ancak bu oranın üzerindeki grafen katkılarının çekme dayanımını düşürdüğü tespit edilmiştir. En yüksek çekme dayanımının ise %0,2 grafen takviyeli epoksi kompozitte elde edildiği gözlemlenmiştir [46].

Arslan 2019 yılında yaptığı çalışmasında; döküm poliamitten poliamid üretimi gerçekleştirmiş, bu polimerin çeşitli oranlarda grafit katkılı kompozitlerini sentezlemiş ve eklenen grafit oranına bağlı olarak polimerin mekanik özelliklerindeki değişimleri incelemiştir. Artan grafit miktarının darbe, akma ve kopma dayanımlarında azalmaya; katılma ve jelleşme sürelerinde ise artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, grafit oranındaki değişimin kompozit sertliği üzerinde önemli bir etki oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Eklenen grafitin maksimum %3'e kadar olduğu malzemelerde aşınma dayanımında yükselme sağladığını, oranın %3'ten fazla olduğu malzemelerde ise dayanımın değişmediğini tespit etmiştir [47].

Gündoğan ve arkadaşları 2020 yılında polistiren/grafen kompozitlerinin mekanik, yapısal ve ısısal özelliklerini incelemiştir. Bu kapsamda, polistiren polimerine ağırlıkça %0,1, %0,2 ve %0,3 oranlarında grafen ilave edilmiş ve plaka formunda kompozit numuneler plastik enjeksiyon yöntemiyle üretilmiştir. Elde edilen numuneler üzerinde TGA, SEM, AFM, sertlik analizi ve çekme testleri uygulanmıştır. Polistirene eklenen grafen takviyelerinin polistirenin ısısal özelliklerinde belirgin bir değişim yapmadığı, kompozitlerin ise mekanik özelliklerine olumlu yönde etki ettiği görülmüştür [48].

Le ve Huang, epoksi-poliester/grafen nanokompozitlerde mekanik özellikleri araştırmıştır. Bu amaçla, grafen nanolevhalarla (GNP) güçlendirilmiş hibrit polimer nanokompozitler üretilmiş ve epoksi-poliester matrise ağırlıkça %0,2; %0,5; %1; %1,5 ve %2 oranlarında grafen eklenmiştir. Çekme dayanımı testleri sonucunda, %0,2 oranında grafen takviyeli kompozitin 31,75 MPa ile en yüksek çekme mukavemetine sahip olduğu, saf reçinenin ise 17 MPa değerinde kaldığı belirlenmiştir. Buna göre, %0,2 grafen katkılı kompozitler saf reçineye kıyasla %86 oranında dayanım artışı sağlamıştır. Ayrıca, %1 oranında grafen ile güçlendirilmiş epoksi/poliester nanokompozitin, saf epoksi/poliester numunelerle karşılaştırıldığında en yüksek storage modülüne sahip olduğu görülmüştür [49].

Bora ve arkadaşları, grafen oksit (GO) takviyeli poliester kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemiştir. Çalışmada, poliester (PE), sertleştirici metil etil keton peroksit (MEKP) ve grafit tozu ticari olarak temin edilmiş; PE ve MEKP herhangi bir işleme tabi tutulmazken, grafen oksit grafitten Hummers yöntemi ile elde edilmiştir. Poliester reçine içerisine ağırlıkça %1, %2 ve %3 oranlarında GO ilave edilerek kompozit filmler hazırlanmış ve çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre, kompozit içerisindeki GO miktarındaki artışla birlikte kompozitlerin çekme dayanımı değerlerinin yükseldiği, %3 GO katkılı kompozitin 54 MPa ile en yüksek çekme dayanımına ulaştığı, saf poliesterin ise 25 MPa değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak GO miktarı arttıkça kopma uzaması değerlerinin azaldığı ve kompozitin daha gevrek ve kırılgan bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca Young modülü analizinde, %3 GO katkılı kompozitin 1,7 GPa değerine ulaştığı ve bu değer saf poliester ile karşılaştırıldığında %41'lik bir artışa karşılık geldiği bulunmuştur [49].

Barım 2025'te yaptığı çalışmasında; 2,2,2-trifloroetil metakrilat P(TFEMA) homopolimerine farklı ağırlıklarda eklenen TiO₂ NP'lerin termal, dielektrik ve elektrik özelliklerini incelemiştir; TiO₂ NP'lerin %15 ağırlık oranına kadar ϵ' ve ϵ'' 'de artış gösterdiği ve dipol polarizasyonunun arttığı görülmüştür. 100 Hz frekansta %15 ağırlıkça TiO₂ NP'ler için iletkenlik değerlerinin $1,07 \times 10^{-7}$, dielektrik sabitinin 13 olduğu bulunmuştur. Polimere katkılanan TiO₂ NP'lerin, polimer nanokompozit yapının termal stabilitesini arttırdığı, yüksek sıcaklıklar veya termal yalıtım gerektiren uygulamalarda bu polimer nanokompozit yapılarının kullanılabileceği belirlenmiştir. Yine ağırlıkça TiO₂ NP'lerin

eklenmesiyle polimer nanokompozit yapıların termal kararlılığının 11,1°C–20,5°C aralığında arttığı, en fazla artışın ağırlıkça %15 TiO₂ NP'lerde gösterdiği saptanmıştır [50].



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat-ko-N-vinil karbazol) polimerinin ve grafit ile kompozitinin sentezinde kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir.

- Benzoil peroksit
- Susuz MgSO₄
- N-vinil karbazol (Sigma-Aldrich)
- 2,2,2,-trifloroetil metakrilat (Sigma-Aldrich)
- Dikloro metan (HPLC grade)
- Etil alkol (Teknik)
- Argon gazı
- Grafit (Sigma-Aldrich <100 nm)
- 1,4- dioksan (HPLC grade)
- Dötorolanmış kloroform (CDCl₃)

3.2. Kullanılan Cihazlar

Poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat-ko-N-vinil karbazol) polimerinin ve grafit ile kompozitinin sentezinde kullanılan cihazlar aşağıdaki gibidir.

- Tartım işlemleri için Ohaus Corporation marka PA214C model elektronik terazi
- Ürünlerin kurutma işlemleri için Elektro-Mag M 50 model etüv
- Camsı geçiş sıcaklıklarının ölçümü ve polimerlerin TGA eğrilerini almak için (Tg) Perkin Elmer / SII 7300 model TGA/DTA cihazı
- FT-IR analizleri için Perkin Elmer Spectrum 100 model FT-IR Spektrometresi
- ¹H-NMR spektrumları için AVENCE III Bruker marka 400 MHz NMR Spektrometresi
- Polimer ve kompozit malzemelerin dielektrik ölçümleri için Fytronix 9000 dielektrik karakterizasyon sistemi
- Karıştırma işlemleri için Velp Scientific HSC Marka Manyetik Karıştırıcı
- Polimerizasyon işlemleri için yağ banyosu, termostat ve vazelin
- Laboratuvar malzemeleri olarak farklı ebatlarda polimerleşme tüpleri, huni, erlen, beher, termometre, havan, pipet, baget, mezür, süzgeç kağıdı, damlalık ve balık
- Çözücülerini uzaklaştırmak için Heidolph marka evaparatör

- Ultrasonik dispersiyon için Bandelin marka UW 2070 model homojenizatör

3.3. Yöntem

3.3.1. N-vinil karbazol ve 2,2,2-trifloroetil metakrilat monomerlerinin saflaştırılması

Ticari olarak satın alınan N-vinil karbazol ve 2,2,2-trifloroetil metakrilat monomerlerine polimerleşmeyi önlemek amacıyla eklenen hidrokinonun, homopolimerizasyon ve kopolimerizasyon gerçekleştirilmeden önce monomerlerden uzaklaştırılması gereklidir. Bu işlem, monomerlerin saflaştırılması olarak adlandırılmaktadır. Hidrokinon asidik yapıya sahip bir bileşiktir ve ancak bazik bir çözeltiyle yıkanarak saflaştırılabilir. Bu amaçla, öncelikle saf suyla %5 lik NaOH çözeltisi hazırlandı. 15 mL 2,2,2-trifloroetil metakrilat monomeri bir ayırma hunisine alınarak üzerine 45 mL dietil eter ilave edildi. 15 mL %5'lik NaOH çözeltisinden alınarak ayırma hunisi içinde bulunan monomer çözeltisine eklendi ve iyice çalkalandı. Dietil eter ve su fazları ayrımı gerçekleşinceye kadar beklenildi. Ayırma hunisinin alt fazında su çözeltisi, üst fazında ise dietil eter içinde çözünmüş olarak bulunan monomer fazı bulunmaktaydı. İçinde su ve hidrokinon bulunan su çözeltisi ayrı bir kaba alındı. Ayırma hunisinde kalan dietil eter-monomer fazına tekrar %5'lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Hidrokinonun tamamen uzaklaştırılabilmesi için söz konusu işlemler üç defa tekrarlandı. Dietil eter-monomer fazında hidrokinon bulunup bulunmadığını kontrol etmek amacıyla turnusol kağıdı kullanıldı. Bazik olan monomer çözeltisini nötralleştirmek amacıyla üç defa saf suyla yıkama işlemi gerçekleştirildi. Dietil eter fazındaki monomer çözeltisine, içindeki suyu uzaklaştırmak amacıyla susuz $MgSO_4$ eklendi ve bir gece buzdolabında bekletildikten sonra süzüldü. Çözeltideki dietil eterin uzaklaştırması amacıyla vakum altında evaporatörde buharlaştırma işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen saf monomer buzdolabına konularak muhafaza edildi. N-vinil karbazol monomerinin saflaştırma işlemleri de yukarıda anlatılan prosedüre göre gerçekleştirildi.

3.3.2. N-vinil karbazol ve 2,2,2-trifloroetil metakrilat homopolimerlerinin sentezi

Poli(N-vinil karbazol) ve poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat) sentezi serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. 1,0 gram NVC ve TFEMA monomerleri ayrı ayrı birer deney tüpe alındı. Monomerlerin bulunduğu tüplerin içine, monomerlerin ağırlıkça %1'ine karşılık gelen 0,010 gram benzoil peroksit başlatıcısı ve

çözücü olarak da yaklaşık 3 mL 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon ortamından oksijenin uzaklaştırılması amacıyla, tüpler içindeki polimer çözeltileri inert bir gaz olan argon gazından geçirilerek tüplerin ağzı kapatıldı. Her iki tüp de 70 °C' ye ayarlı yağ banyosuna bırakılarak polimerleşme işlemleri başlatıldı. Termometre ile sıcaklık kontrolü sağlanarak yağ banyosunda, 24 saat süreyle işlemler gerçekleştirildi. Polimerleşme işlemleri sonucu elde edilen viskoz polimer çözeltilerine, akışkanlık kazandırmak amacıyla dikloro metan çözücüsü eklendi. Polimerleri çöktürmek amacıyla, ayrı iki behere polimerlerin yaklaşık on katı kadar soğuk etil alkol konuldu. Manyetik karıştırıcı varlığında polimer çözeltileri damla damla beherlere ilave edilip karıştırma işlemi yapıldı. Çöktürülen polimerler süzülerek önce oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakıldı. Tam kurutma için vakumlu etüv kullanılarak 40 °C'de kurutma işlemi yapıldı. P(NVC) ve P(TFEMA)' nın sentez şeması sırasıyla Şekil 1.9 ve Şekil 1.10' da verilmiştir.

Elde edilen polimerlerin FT-IR spektroskopisiyle yapısal analizleri, TGA/DTA cihazı ile termal özellikleri kaydedildi. Polimerlerin IR spektroskopisinde, katı polimerler ATR başlık kullanılarak analiz edildi.

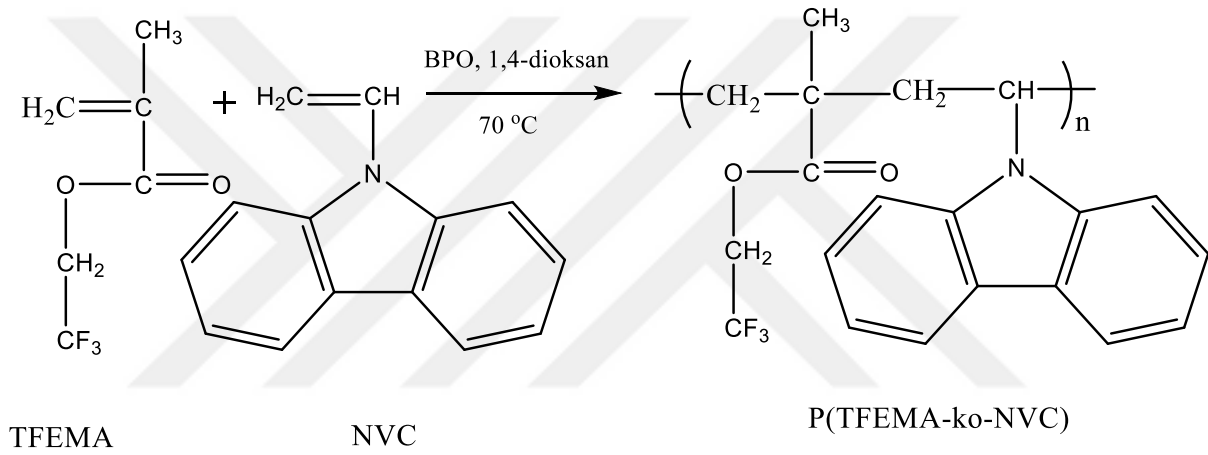
3.3.3. Poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat-ko-N-vinil karbazol) kopolimerinin sentezi

2,2,2-trifloroetil metakrilat ve N-vinil karbazol monomerlerinden molce %80-20 oranında kopolimerleşme reaksiyonu, serbest radikalik katılma polimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirildi. Belirtilen oranda kopolimer elde etmek amacıyla kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları Tablo 3.1'de verilmiştir. Kapaklı polimerizasyon tüpü içerisine belirtilen miktarlarda monomerler konuldu. Ardından tüpteki toplam monomer miktarının ağırlıkça %1'i oranında benzoil peroksit başlatıcısı ile toplam monomer miktarının yaklaşık üç katına karşılık gelen 1,4-dioksan çözücüsü(6 g) polimer çözeltisine ilave edildi. Oluşan çözelti, argon gazından geçirildikten sonra tüpün ağzı kapatıldı ve 70 °C'deki yağ banyosunda 18 saat bekletilerek polimerizasyon işlemi gerçekleştirildi. Polimerleşme işlemi sonucu elde edilen viskoz polimer çözeltilesine, dikloro metan çözücüsü eklenerek seyreltildi. Polimeri çöktürmek amacıyla, bir behere polimerin yaklaşık on katı kadar soğuk etil alkol konuldu. Manyetik karıştırıcı varlığında polimer çözeltisi damla damla behere ilave edilip karıştırma işlemi yapıldı. Çöktürülen polimer süzülerek önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Vakumlu etüv kullanılarak kurutma işlemi sonlandırıldı.

Tablo 3.1. Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları

	TFEMA		NVC		BPO(g)	TFEMA (%) Mol	NVC (%) Mol
	g	mol	g	mol			
P(TFEMA-ko-NVC)	1,345	0,008	0,386	0,002	0.017	80	20

Kopolimerin FT-IR ve ¹H-NMR yöntemleri ile yapısal karakterizasyonu, TGA-DTA ikili sistemi kullanılarak da termal karakterizasyonu incelendi. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin polimerizasyon şeması Şekil 3.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerizasyonu

3.3.4. Poli((2,2,2-trifloroetil metakrilat-ko-N-vinil karbazol) / GR kompozitlerinin sentezi

Kompozit hazırlanırken molce %80 oranında TFEMA ve %20 oranında NVC içeren poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat-ko-N-vinil karbazol) kopolimeri matris fazı olarak kullanıldı. Bu kopolimerin grafit ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında olmak üzere iki farklı kompoziti, çözeltide birleştirme yöntemi kullanılarak dört adımda üretildi. Bu adımlar şu şekildedir.

- Birinci adımda saf kopolimerden iki ayrı beher içerisine 0,4'er gram bırakıldı. Beherlere kopolimerlerin çözünmesi için 10 mL dikloro metan çözücüsü ilave edildi.
- İkinci adımda kullanılacak olan grafitin kopolimer içerisindeki dağılımını iyileştirmek için dispers işlemi gerçekleştirildi. Bu amaçla, iki ayrı beher içerisine

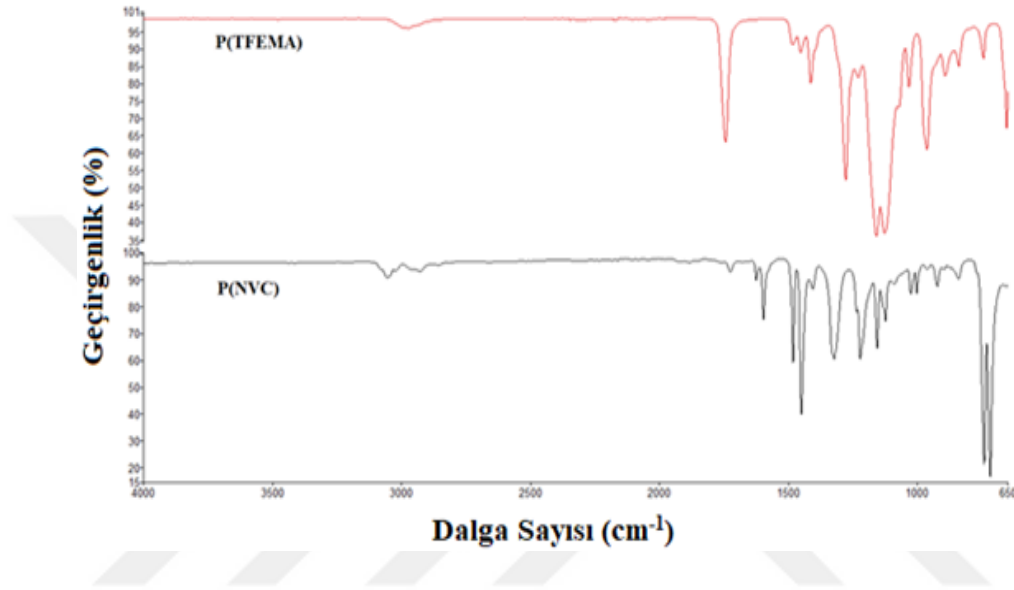
kullanılan kopolimer miktarının ağırlıkça %5 ve %10' una karşılık gelecek miktarda grafit konulup her birine 20'şer mL dikloro metan çözücüsü ilave edildi. Bir saat boyunca ultrasonik pen yardımıyla grafitler dispers edildi.

- Üçüncü adımda kopolimer çözeltileri iyice dispers edilmiş olan grafit çözeltileriyle birleştirilerek önce ultrasonik pen yardımıyla beş dakika süreyle karıştırıldı. Ardından çözeltiler oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde altı saat boyunca karıştırılmaya devam edildi.
- Dördüncü adımda her bir grafit kompozitinin çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat-ko-N-vinil karbazol)/grafit kompozitleri önce oda sıcaklığında, sonra da vakumlu etüvde 50 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Kompozitlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisiyle, termal karakterizasyonu ise TGA-DTA ikili sistemiyle yapıp kaydedildi.

4. BULGULAR

4.1. P(TFEMA) ve P(NVC)' nin Karakterizasyonu

P(TFEMA) ve P(NVC) homopolimerlerinin yapı karakterizasyonları katı halde ATR başlık ile FT-IR spektroskopisinden elde edilen spektrum ile yapılmıştır. P(TFEMA) ve P(NVC)' ye ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. P(TFEMA) ve P(NVC)' nin FT-IR spektrumları

Şekil 4.1' de P(TFEMA)' nin FT-IR spektrumunda alifatik C-H bağlarına ait gerilme titreşimleri $2999\text{--}2897\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmiştir. 1744 cm^{-1} ' de ki pik ester karbonil grubunun (C=O) gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca TFEMA' nin yapısında bulunan C-F grubuna ait gerilme ve bükülme titreşimleri sırasıyla 1278 ve 742 cm^{-1} ' de gözlemlenmiştir [51].

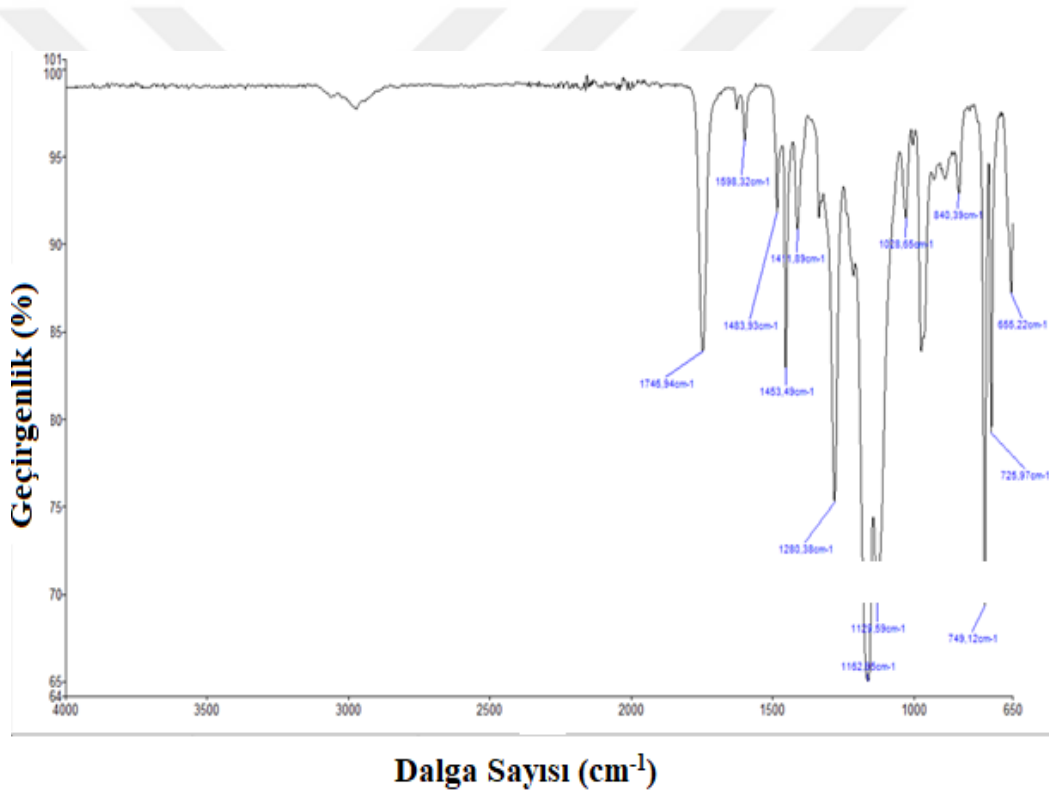
Şekil 4.1' de P(NVC)'ye ait FT-IR spektrumunda ise aromatik C-H gerilme titreşimleri $3082\text{--}2995\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimleri 1448 ve 1485 cm^{-1} 'de, aromatik C-C bağlarına ait gerilme titreşimleri 1597 cm^{-1} 'de ve mono süstitüe aromatik halkadan kaynaklanan pik 718 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir [42].

4.2. P(TFEMA-ko-NVC) Kopolimerinin Karakterizasyonu

P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.2' de, ^1H -NMR spektrumu ise Şekil 4.3' de verilmiştir. Kopolimerin FT-IR spektrumunu almak için ATR

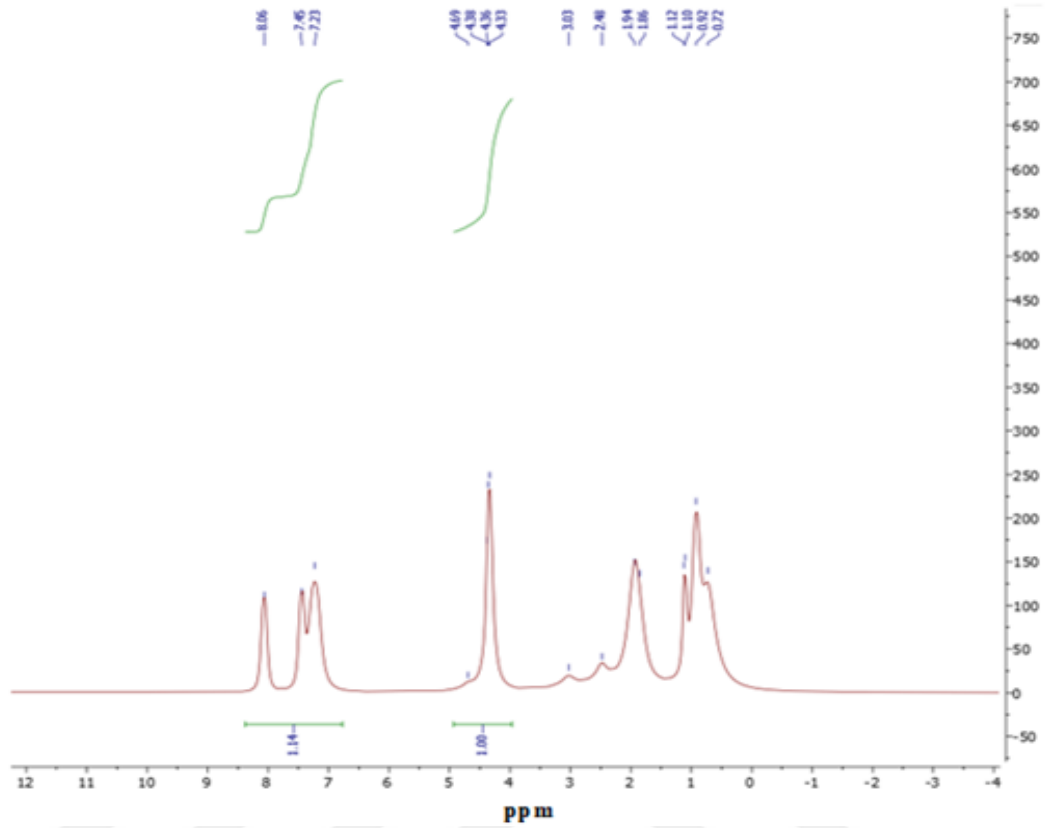
başlık kullanılmış ve spektrum katı olarak alınmıştır. Kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ise CDCl_3 çözücüsü içerisinde kaydedilmiştir.

Şekil 4.2’ de P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3069 cm^{-1} ’ de NVC halkasından kaynaklanan aromatik C-H gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir. Kopolimerdeki alifatik C-H gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ise 2970 cm^{-1} ’ de görülmüştür. 1598 cm^{-1} ’ de aromatik halkadaki C-C bağlarına ait gerilme titreşimleri mevcuttur. 1746 cm^{-1} ’ de ki pik ise, TFEMA’nın ester karboniline ait piktir. 1280 ve 749 cm^{-1} ’ de pikler TFEMA’ dan kaynaklı C-F grubuna ait gerilme ve bükülme titreşimlerine atfedilebilir, 726 cm^{-1} ’ de mono süstitüe aromatik halkadan kaynaklı C-H gerilme pikleri görülmektedir.



Şekil 4.2. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin FT-IR Spektrumu

Serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.3’de verilmiştir. N-vinil karbazol halkasına ait protonlar 7.23 ve 8.06 ppm arasında, 2,2,2-trifloroetil metakrilata ait OCH_2 protonları ise 4.38 ppm’de sinyal vermiştir. Polimer zincirindeki CH_2 ve CH_3 ’ e ait protonlar ise 0.72 ile 2.48 ppm arasında gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu

4.3. P(TFEMA-ko-NVC) Kopolimerinin ^1H -NMR Spektrumundan Bileşiminin Belirlenmesi

TFEMA ve NVC' nin kopolimer içerisindeki molce % bileşimleri ^1H -NMR spektrumundaki piklerin integral yükseklikleri yardımıyla hesaplanmıştır. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin bileşimini belirlemede, N-vinil karbazol birimine ait 7.23 ile 8.06 ppm arasında bulunan aromatik CH protonları ile 2,2,2-trifloro etil metakrilat birimine ait 4.69 ile 4.33 ppm arasında bulunan OCH_2 protonlarının integral yükseklikleri dikkate alınmıştır. Tablo 4.1'de belirtilen integral yüksekliği değerleri kullanılarak, kopolimer bileşimleri (4.1) denkleminde göre hesaplanmıştır.

$$\frac{\text{OCH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}}{\text{CH protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{2m_1}{8m_2} \quad (4.1)$$

m_1 : kopolimerdeki TFEMA'nın mol kesri

m_2 : kopolimerdeki NVC'nin mol kesri

Burada $m_1 + m_2 = 1$ olduğundan $m_2 = 1 - m_1$ olduğu söylenebilir.

P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin bileşimi aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\frac{2m_1}{8m_2} = \frac{1.00}{1.14} \quad (4.2)$$

Denklem 4.2' ye göre hesaplamalar yapıldığında % $m_1 = 0.78$ ve % $m_2 = 0.22$ elde edilir.

Tablo 4.1. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından hesaplanan P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin molce % bileşim değerleri

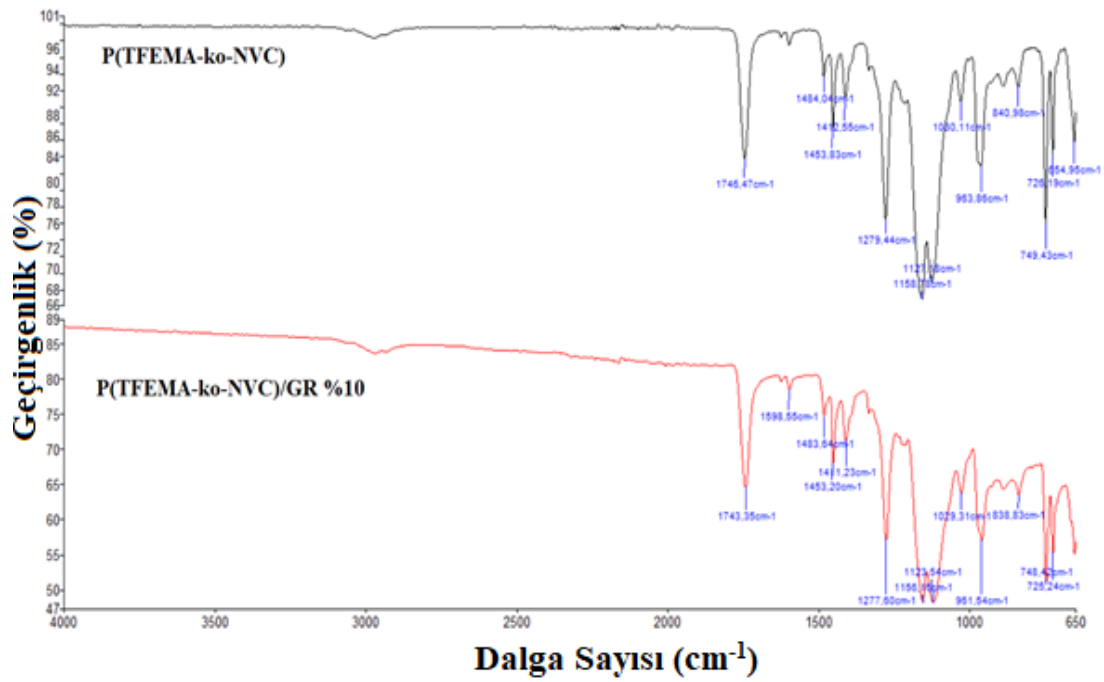
Kopolimerler	Başlangıçtaki Besleme Bileşimi				$^1\text{H-NMR}$ ' dan Hesaplanan Kopolimer Bileşimi	
	TFEMA (M ₁)	NVC (M ₂)	I_{OCH_2} ^a	I_{CH} ^b	TFEMA (m ₁)	NVC (m ₂)
P(TFEMA-ko-NVC)	0.80	0.20	1	1.14	0.78	0.22

^a TFEMA birimlerindeki OCH₂

^b NVC birimlerindeki CH protonlarının integral değerleri

4.4. P(TFEMA-ko-NVC)/GR Kompozitlerinin FT-IR Karakterizasyonu

Şekil 4.4' de P(TFEMA-ko-NVC)/GR kompozitlerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Ağırlıkça iki farklı bileşimde hazırlanan P(TFEMA-ko-NVC)/GR kompozitlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde; saf kopolimere ait tüm pikler gözlenmekle beraber, bu piklerin kompozit yapısı içerisinde kaymaya uğradığı görülmüştür.



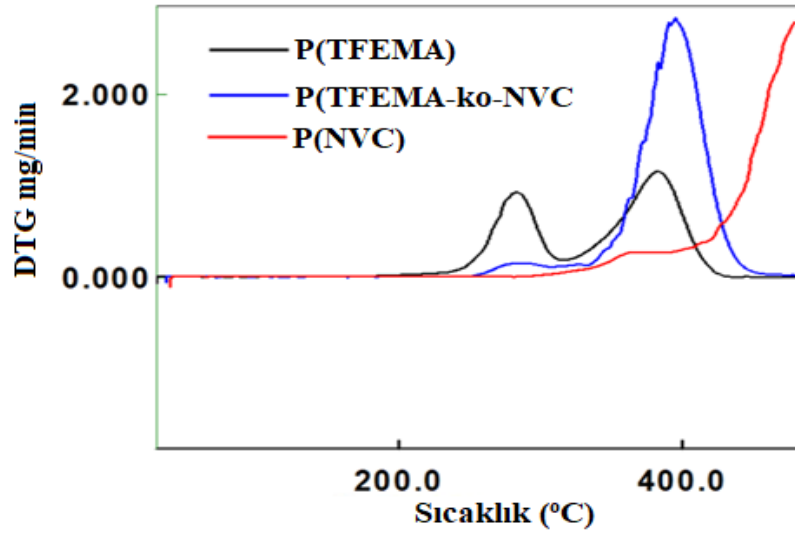
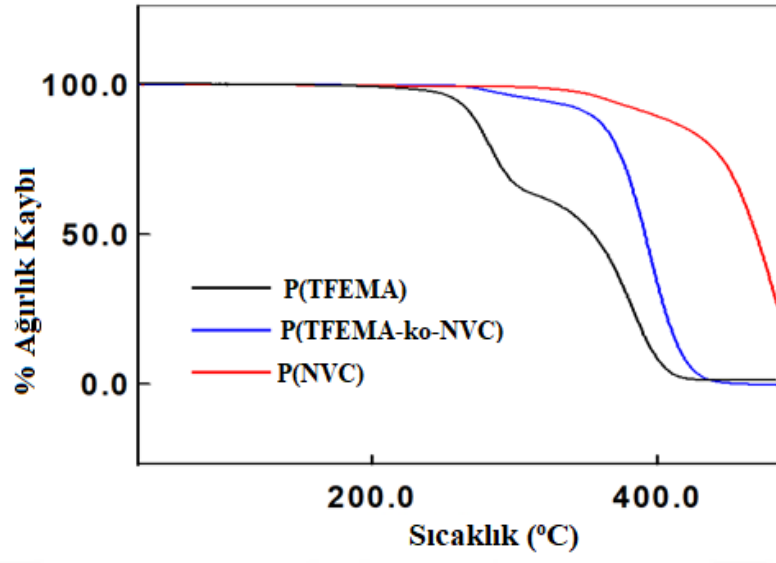
Şekil 4.4. P(TFEMA-ko-NVC) ve P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10' un FT-IR spektrumu

4.5. Polimer ve Kompozitlerin Termal Analizlerinin Değerlendirilmesi

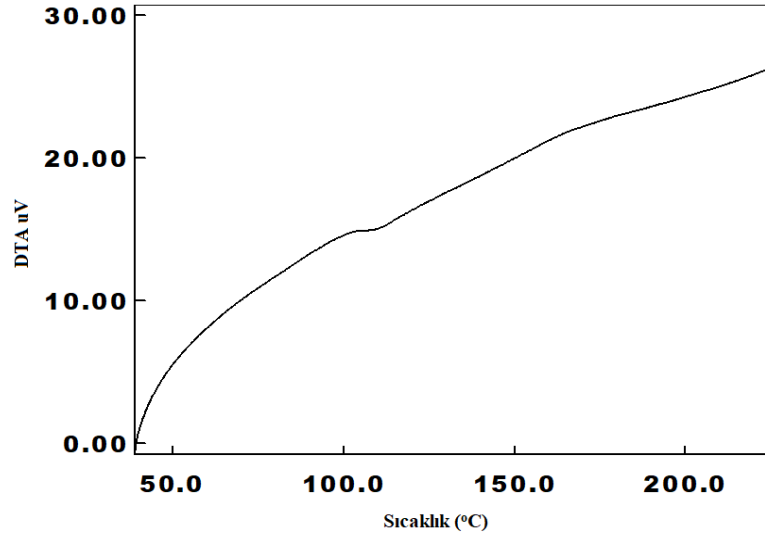
Çalışmada sentezlemiş olduğumuz homopolimerler, kopolimer ve kompozitlerin termal kararlılıkları ile camsı geçiş sıcaklıkları Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA) ikili sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla polimer ya da kompozit numunelerinden 6-8 mg arasında alınarak alüminyum kaplar içerisinde, azot gazı atmosferinde ve 20 °C/dk ısıtma hızıyla analiz yapılmış, böylece termal analiz eğrileri elde edilmiştir. Numuneler oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar sıcaklık aralığında ısıtma işlemi yapılarak analiz edilmiştir.

4.5.1. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin termal ölçümleri

Çalışmada sentezlenen kopolimerin termal analizleri, homopolimerler ile aynı şartlar altında yapılarak kaydedilmiştir. TGA-DTA ikili sistemiyle analiz edilen örneklerin karşılaştırmalı olarak TGA ve DTG termogramları Şekil 4.5'de, DTA termogramları ise Şekil 4.6' da verilmiştir. Homopolimerler ve kopolimer numunelerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları ($T_{baş}$), belirli bir ağırlık kaybına karşı gelen termal bozunma sıcaklıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) elde edilen termogramlar üzerinden hesaplanmış ve Tablo 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.5. $P(TFEMA)$, $P(NVC)$ ve $P(TFEMA-ko-NVC)$ 'nin TGA ve DTG eğrileri



Şekil 4.6. *P(TFEMA-ko-NVC)* 'nin DTA eğrisi

Tablo 4.2. *P(TFEMA)* ve *P(TFEMA-ko-NVC)* 'nin TGA verileri

Polimerler	T _g (°C)	T _{max} (°C)	T _{baş} (°C)	T _{%10}	T _{%50}	T _{%90}
P(TFEMA)	76	283;383	239	267	359	397
P(TFEMA-ko-NVC)	105.5	286;395	253	353	392	417

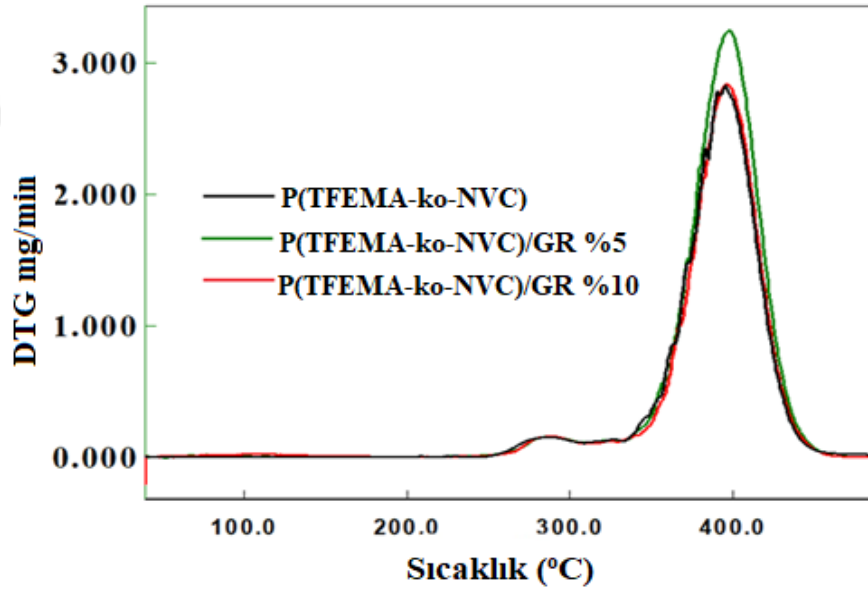
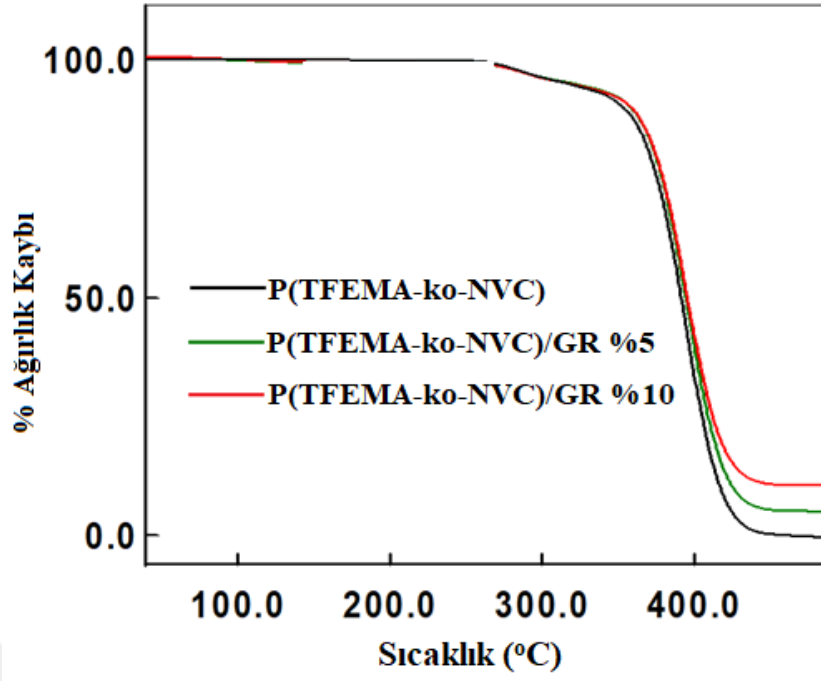
T_{baş}: Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_{max}: Polimerlerin maksimum bozunma sıcaklıkları

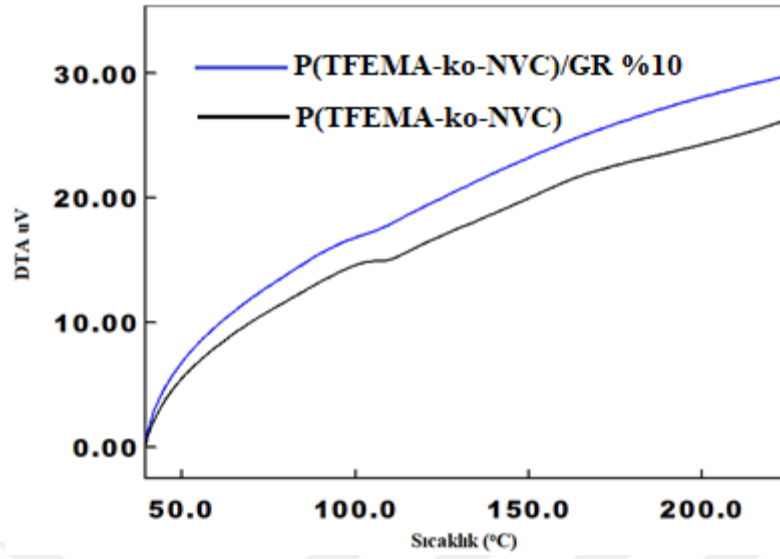
T_{%50}: %50 bozunmanın olduğu sıcaklık

4.5.2. P(TFEMA-ko-NVC)/GR kompozitlerinin TGA ölçümleri

Ağırlıkça iki farklı oranda grafit ile hazırlanan P(TFEMA-ko-NVC)/GR kompozitlerinin termal analizleri homopolimerler ile aynı koşullar altında yapılmıştır. TGA-DTA ikili sistemiyle analiz edilen kompozitlerin karşılaştırmalı olarak TGA ve DTG termogramları Şekil 4.7’de, DTA termogramları ise Şekil 4.8’de verilmiştir. Elde edilen termogramlar üzerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_{baş}), camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), belirli bir ağırlık kaybına karşı ölçülen termal bozunma sıcaklıkları ve bozunmadan kalan atık madde miktarları ise Tablo 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.7. *P(TFEMA-ko-NVC)* ve *P(TFEMA-ko-NVC)/GR* kompozitlerinin TGA ve DTG eğrileri



Şekil 4.8. *P(TFEMA-ko-NVC)* ve *P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10* 'nun DTA eğrileri

Tablo 4.3. *P(TFEMA-ko-NVC)* ve *P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10* 'un TGA veri değerleri

Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{%10}	T _{%50}	T _{%90}	Atık (%)
P(TFEMA-ko-NVC)	105.5	253	353	392	417	2.00
P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10	102.8	249	359	396	-	10.76

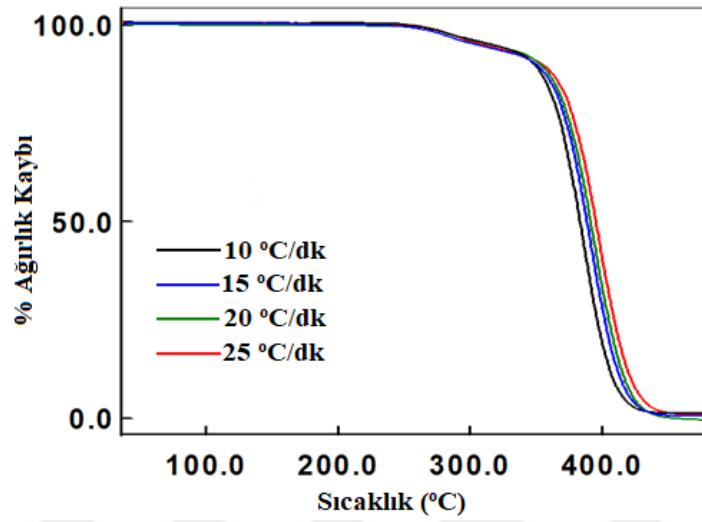
T_{baş}: Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_{%50}: %50 bozunmanın olduğu sıcaklık

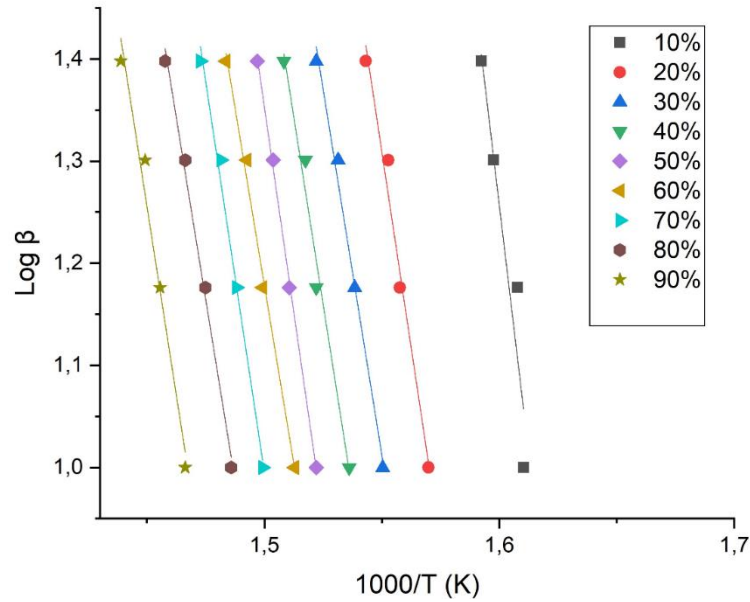
4.6. P(TFEMA-ko-NVC)' nin Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

P(TFEMA-ko-NVC)'nin termal bozunma kinetiği, TGA-DTA ikili sisteminden elde edilen TGA termogramları kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen termogramlar yardımıyla polimerin farklı dönüşümlerdeki bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu amaçla, polimer numunelerinden 5-8 mg alınarak azot gazı atmosferinde 10, 15, 20, 25 °C/dk ısıtma hızlarında, oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılmış ve elde edilen termogramlar Şekil 4.9'da verilmiştir. Termogram verileri kullanılarak polimerin termal bozunma aktivasyon enerji değerleri, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemlerine göre hesaplanmıştır. FWO yöntemine göre $1000/T$ değerlerine karşılık gelen $\log \beta$ değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla karşılaştırmalı olarak hesaplanan

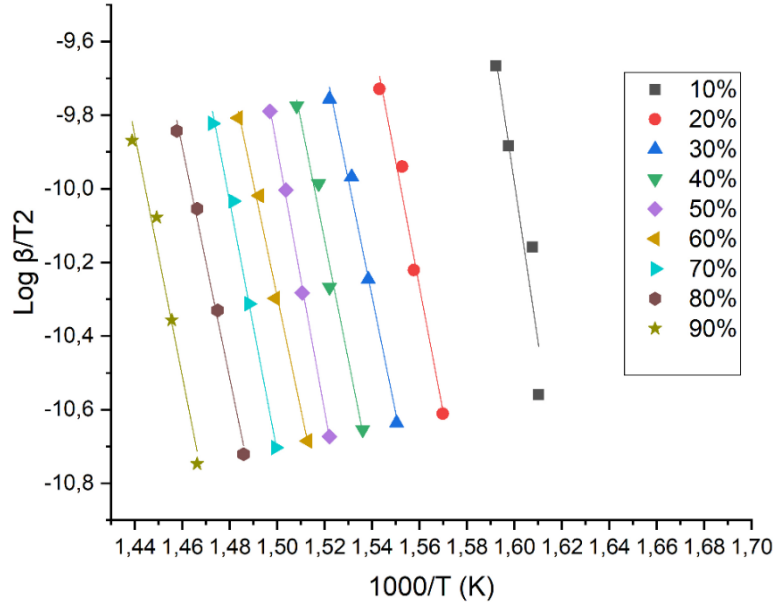
termal bozunma aktivasyon enerjisine ait grafik Şekil 4.10’da verilmiştir. KAS yöntemine göre ise $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\beta/T^2)$ değerlerinin grafiğe alınmasıyla termal bozunma aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve Şekil 4.11’de verilmiştir. Her iki yöntemle hesaplanan aktivasyon enerji değerleri ise Tablo 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.9. *P(TFEMA-ko-NVC)*’nin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



Şekil 4.10. *P(TFEMA-ko-NVC)*’nin FWO metoduyla oluşturulan termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği



Şekil 4.11. *P(TFEMA-ko-NVC)* 'nin KAS metodu ile hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği

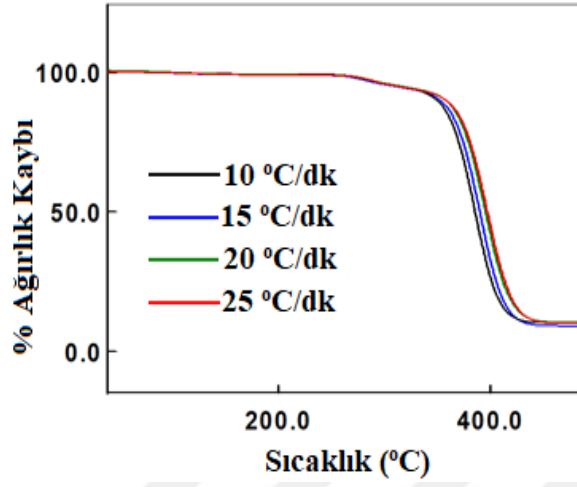
Tablo 4.4. FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için *P(TFEMA-ko-NVC)* 'nin E_a değerleri

FWO Yöntemi		KAS Yöntemi	
Dönüşüm/ α	E_a (Kj/mol)	Dönüşüm/ α	E_a (Kj/mol)
0.1	351,63	0.1	359,64
0.2	279,25	0.2	283,17
0.3	260,69	0.3	263,50
0.4	267,04	0.4	270,08
0.5	292,11	0.5	296,37
0.6	253,28	0.6	255,43
0.7	278,60	0.7	281,98
0.8	258,72	0.8	260,95
0.9	268,98	0.9	271,60
Ortalama	278,92	Ortalama	282,52

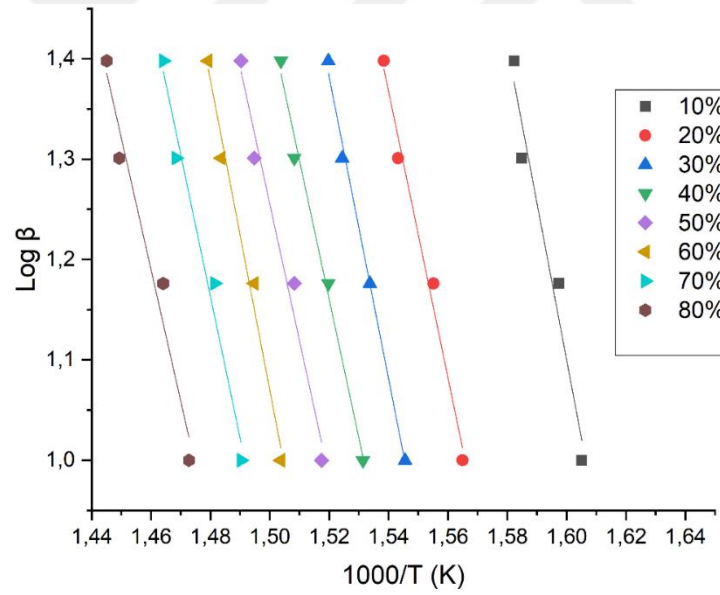
4.7. P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10'un Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10'un bozunma aktivasyon enerjisi hesabı FWO ve KAS yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Farklı ısıtma hızlarından elde edilen termogravimetrik analiz eğrileri Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu termogramlardan elde edilen veriler kullanılarak FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjileri sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14' de gösterilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen

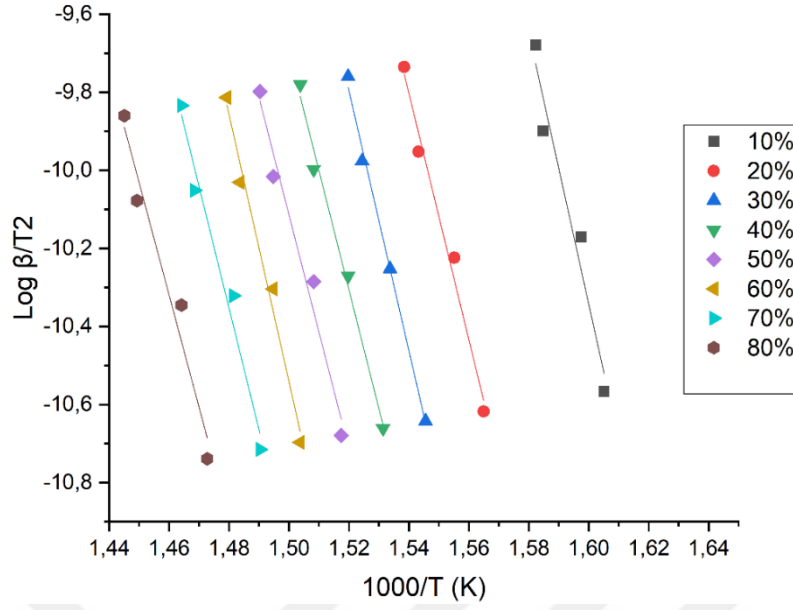
aktivasyon enerji değerleri Tablo 4.5’ de verilmiştir. FWO ve KAS yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği ise şekil 4.15’ de verilmiştir.



şekil 4.12. *P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10’ un farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri*



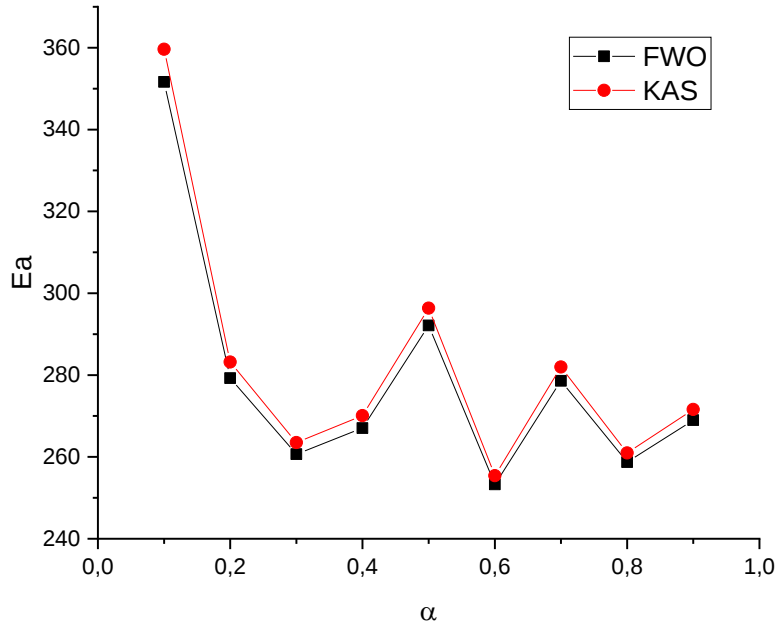
şekil 4.13. *P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10 Kompozitinin FWO metoduyla oluşturulan termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği*



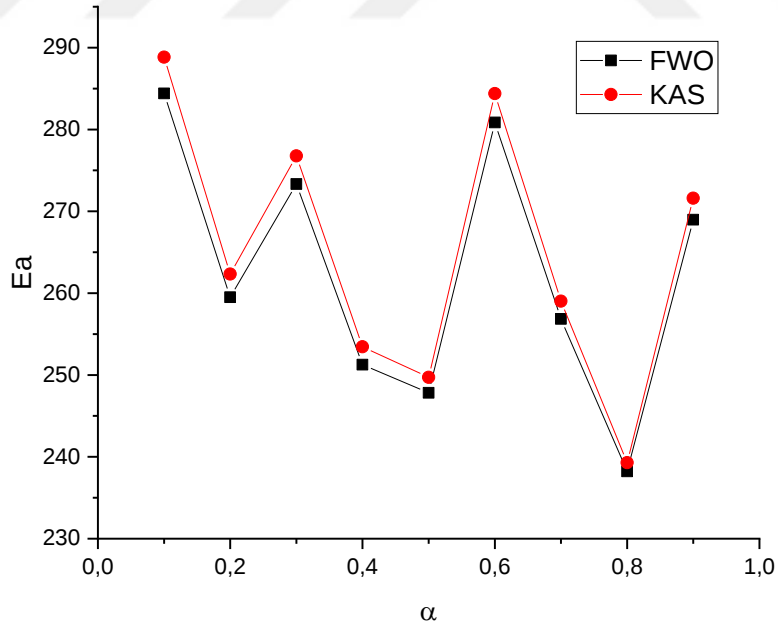
Şekil 4.14. *P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10 Kompozitinin KAS metoduyla oluşturulan termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği*

Tablo 4.5. *P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10'un FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için aktivasyon enerji değerleri*

FWO Yöntemi		KAS Yöntemi	
Dönüşüm/ α	Ea (kJ/mol)	Dönüşüm/ α	Ea (Kj/mol)
0.1	284,40	0.1	288,84
0.2	259,50	0.2	262,34
0.3	273,34	0.3	276,78
0.4	251,27	0.4	253,45
0.5	247,82	0.5	249,72
0.6	280,85	0.6	284,38
0.7	256,85	0.7	259,02
0.8	238,22	0.8	239,28
Ortalama	261,53	Ortalama	264,23



(a)

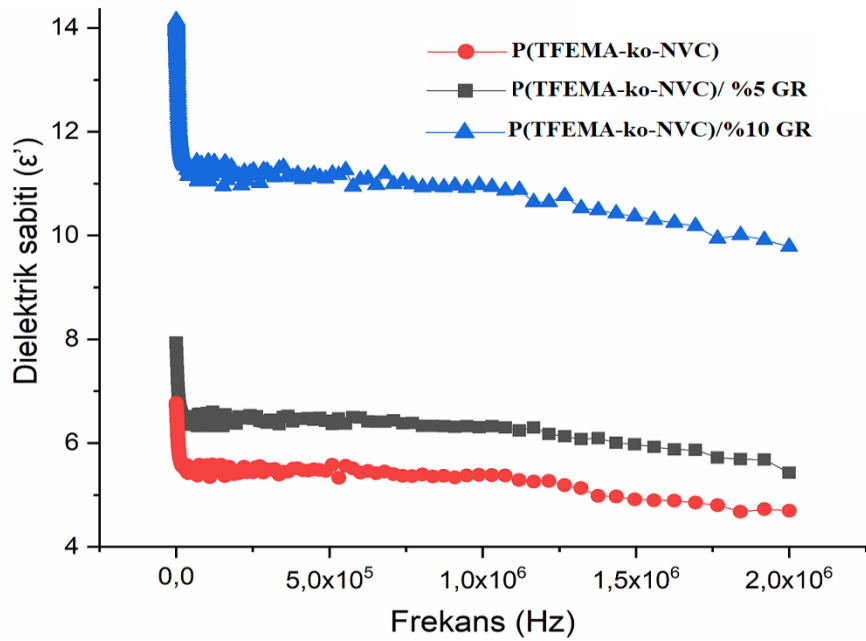


(b)

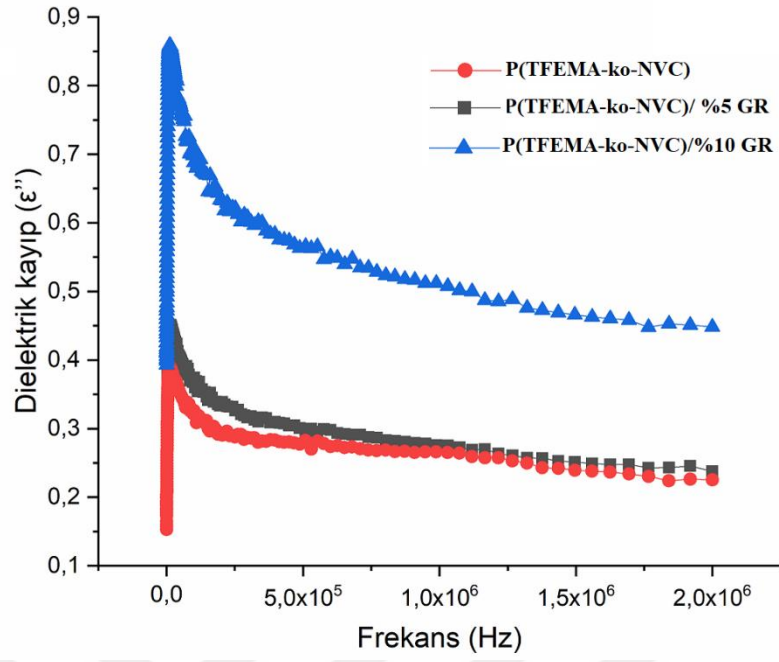
Şekil 4.15. FWO ve KAS metodundan hesaplanan aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği
a) P(TFEMA-ko-NVC) b) P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10

4.8. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimeri ve P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10'un Dielektrik Ölçümleri

P(TFEMA-ko-NVC) kopolimeri ile bu kopolimere ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında grafit katkılanarak elde edilen kompozitlerin dielektrik performansları araştırılmıştır. Bu amaçla her bir numuneden yaklaşık 0,2 g alınarak dört tonluk hidrolik pres altında pellet formuna getirilmiş, ardından bu pelletlerin kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen dielektrik karakterizasyon işlemleri için Fytronix 9000 cihazı kullanılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda, saf kopolimer ve grafit katkılı kompozitlerin dielektrik sabiti (ϵ') değerleri 100 Hz – 10 MHz frekans aralığında incelenmiş olup, değişim grafikleri Şekil 4.16'da sunulmuştur. Benzer şekilde, dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') değerlerinin frekansa bağlı değişimleri de Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.16. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimeri, P(TFEMA-ko-NVC)/GR %5 ve P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10'un dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



Şekil 4.17. *P(TFEMA-ko-NVC)* kopolimeri, *P(TFEMA-ko-NVC)/GR %5* ve *P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10*'un dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Polimerler, günümüzde geniş bir uygulama alanına sahip olup, hafiflikleri, esneklikleri ve yalıtkanlık özellikleri sayesinde birçok sektörde önemli yer tutar. Bu malzemeler hem tek başlarına kullanılabilir hem de belirli özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla çeşitli katkı maddeleriyle birleştirilebilir. Özellikle istenilen fiziksel ya da kimyasal özelliklerin elde edilmesi için polimer kompozitler geliştirilmektedir. Bir polimerin içerisine grafen, karbon nanotüp, metal oksit gibi inorganik maddeler eklendiğinde, bu yapı artık bir kompozit halini alır. Elde edilen bu kompozitin sahip olacağı özellikler ise katkı malzemesinin türü, miktarı, şekli ve boyutu gibi özelliklere göre değişkenlik gösterir. Bu tez çalışmasında, homopolimeri yüksek bir yumuşama sıcaklığına sahip NVC monomeri ile düşük bir yumuşama sıcaklığına sahip TFEMA monomeri bir araya getirilerek bir kopolimer sentezlenmiştir. Kopolimerin bileşimi, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile belirlenmiş ve kopolimer bileşiminin %78 oranında TFEMA ile %22 oranında NVC birimlerinden oluştuğu hesaplanmıştır. Sentezlenen bu kopolimerin grafit ile %5 ve %10 oranlarında kompozitleri hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin ısıl davranışları, termal bozunma kinetikleri ve dielektrik özellikleri eklenen grafit oranına göre değerlendirilmiştir.

Tez çalışmasında NVC monomeri ile TFEMA monomeri geleneksel serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile BPO başlatıcısı varlığında, $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 1,4 dioksan çözücüsü içerisinde sentezlendi. Sentezlenen kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemleriyle yapıldı. P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin Şekil 4.2' deki FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3069 cm^{-1} de NVC halkasından kaynaklanan aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1746 cm^{-1} de TFEMA'nın ester karboniline ait pik, 1280 ve 749 cm^{-1} de TFEMA' dan kaynaklı C-F grubuna ait gerilme ve bükülme pikleri ve 726 cm^{-1} de mono sübstitüe aromatik halkadan kaynaklı C-H gerilme piki kopolimerin sentezlendiğine işaret eden piklerdir. Çalışılan kopolimerin Şekil 4.3' deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, 7.23 ve 8.06 ppm arasında N-vinil karbazol halkasına ait protonlar, 4.38 ppm'de 2,2,2-trifloroetil metakrilata ait $-\text{OCH}_2$ protonları kopolimerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca kopolimerlerin yapısını oluşturan vinilik monomerlerin, vinil grubuna ait ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) çift bağ pikleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 5.5 ile 6.5 ppm arasında gözlemlenmektedir. Bu kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde bu aralıkta pikin olmaması kopolimerde monomer kalmadığını ve kopolimerin yüksek saflıkta sentezlendiğine işaret etmektedir.

Çalışılan kopolimerin ve kompozitlerinin TGA-DTA ikili sisteminden elde edilen veriler ışığında, sıcaklığa karşı termal kararlılıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) incelendi. P(NVC)' ün literatürde camsı geçiş sıcaklığı değeri 227 °C [42] civarında değişirken P(TFEMA) için bu değer 76 °C [51] olarak bulunmuştur. Sentezlenen kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı ise 105.5 °C olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer kopolimeri oluşturan P(NVC) ve P(TFEMA) homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları arasında görülmüştür. Kopolimere %10 oranında katkılanan grafit ile üretilen kompozitin camsı geçiş sıcaklığı ise 102.8 °C olarak bulunmuştur. Kompozitin camsı geçiş sıcaklığının kopolimerin camsı geçiş sıcaklığından daha düşük olmasının sebebi, kopolimere katkılanan grafitin polimerin serbest hacmini arttırdığı dolayısıyla camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü yönünde değerlendirilebilir.

Sentezlenen P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin sıcaklığa karşı termal kararlılığı ise Şekil 4.5 de görüldüğü gibi, homopolimerlerinin termal kararlılığı arasında bulunmuştur. P(TFEMA) homopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı 239 °C iken P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin ise başlangıç bozunma sıcaklığı 253 °C olarak belirlenmiştir. Polimer zinciri içerisinde NVC birimleri arttıkça kopolimerin termal kararlılığı artmıştır. Sentezlenen P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerine %10 oranında katkılanan grafit ile üretilen P(TFEMA-ko-NVC)/GR %10 kompozitinin Şekil 4.7' de verilen termal bozunma grafikleri incelendiğinde katkılanan grafit oranına bağlı olarak kopolimerin %50 bozunma sıcaklığına karşı gelen sıcaklığının 4 °C arttığı görülmüştür. Ayrıca Şekil 4.7' de DTG eğrilerinde görüldüğü gibi hem kopolimer hem de kompozitler iki basamaklı bir bozunma sergilemiştir.

P(TFEMA-ko-NVC) kopolimerinin 10, 15, 20, 25 °C /dk ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri kullanılarak Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemlerine göre polimerin termal bozunma aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Bu eğrilerden faydalanılarak FWO yöntemine göre, belirli yüzde oranında dönüşümler (α) için $1000/T'$ ye karşılık $\log \beta$ değerleri grafiğe alınmıştır [25, 26]. KAS yöntemi için de $1000/T'$ ye karşılık $\ln (\beta/T^2)$ değerleri grafiğe alınmıştır [27, 29]. Kopolimer için sırasıyla, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de ki termogramlardan elde edilen eğrilerin eğimleri kullanılarak FWO yöntemi için denklem (1.1)' e göre hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değeri 278.92 kJ/mol olarak bulunurken KAS yöntemi için denklem (1.2)' ye göre hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değeri 282.52 kJ/mol olarak bulunmuştur. P(TFEMA-ko-

NVC)/GR %10 kompozitinin de termal bozunma aktivasyon enerjisi kopolimerde olduğu gibi FWO ve KAS yöntemlerine göre belirlenmiştir. FWO ve KAS yöntemlerine göre farklı ısıtma hızlarında çalışılan kompozit için elde edilen eğrilerin eğiminden ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla 261.53 kJ/mol ve 264.23 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, kopolimerin ortalama aktivasyon enerjisi kompozitten daha yüksek bulunmuştur.

Bu çalışmada, sentezlenen saf kopolimer ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında grafit içeren iki kompozit yapının dielektrik sabitleri (ϵ') ve dielektrik kayıp faktörleri (ϵ'') oda sıcaklığında ve farklı frekanslarda incelenmiş; elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak grafiklere aktarılmıştır. Şekil 4.16 incelendiğinde, 1 kHz frekansında saf kopolimerin dielektrik sabiti 6.30 olarak belirlenmişken, grafit katkı oranı %5 ve %10 olan kompozitlerde bu değerlerin sırasıyla 7.83 ve 13.94 olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, Şekil 4.17'de ki verilere göre 1 kHz'de saf kopolimerin dielektrik kayıp faktörü 0.20 iken, ilgili kompozitlerde bu değerler sırasıyla 0.23 ve 0.47 olarak ölçülmüştür. Her iki grafik birlikte değerlendirildiğinde, hem kopolimer hem de kompozit örneklerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü değerlerinin artan frekansla birlikte azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit bir düzeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu durum, düşük frekanslarda arayüz polarizasyonunun daha baskın hale gelmesiyle açıklanabilir [42]. Elde edilen sonuçlara göre; %5 ve %10 grafit katkılı kompozitlerin saf kopolimere göre dielektrik sabiti değerleri artmıştır. Bu veriler ışığında, üretilen kompozitlerin enerji depolama uygulamalarında kullanılmaya aday olabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Al Maadeed, M. A. A., Ponnammam, D., & El-Samak, A. A. (2020). "Polymers to Improve the World and Lifestyle: Physical, Mechanical, and Chemical Needs". In Polymer Science and Innovative Applications (pp. 1-20). Elsevier.
- [2] Pecht, M., Agarwal, R., McCluskey, F. P., Dishongh, T. J., Javadpour, S., & Mahajan, R. (2017). Electronic Packaging Materials and Their Properties. CRC Press.
- [3] Parangusan, H., Ponnammam, D., & Al-Maadeed, M. A. (2018). "Stretchable Electrospun PVDF-HFP/Co-Zno Nanofibers as Piezoelectric Nanogenerators". Scientific Reports, 8(1), 754.
- [4] Ponnammam, D., & Al-Maadeed, M. A. (2019). "Influence of BaTiO₃/White Graphene Filler Synergy on the Energy Harvesting Performance of A Piezoelectric Polymer Nanocomposite". Sustainable Energy & Fuels, 3(3), 774–785.
- [5] Vadivelu, M. A., Kumar, C. R., & Joshi, G. M. (2016). "Polymer composites for thermal management: A review". Composite Interfaces, 23(9), 847–872.
- [6] Saçak, M. (2018). Polimer Kimyası. Ankara: Gazi Kitapevi.
- [7] Basan, S. (2001). "Polimer Kimyası (No. 88)". Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları.
- [8] Evren, E., Özdemir, H., Güzel, L., & Ataman, M. İ. (2020). "Polimer kimyası [Ders materyali]". Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Kimya Teknolojisi Alanı.
- [9] Saçak, M. (2005). "Polimer Teknolojisi". Gazi Kitapevi Ankara, 275-276
- [10] Ebewele, R. O. (2000). Polymer Science and Technology. CRC Press.
- [11] Hasirci, V., Huri, P. Y., Tanir, T. E., Eke, G., & Hasirci, N. (2017). "1.22 Polymer Fundamentals: Polymer Synthesis". In Comprehensive biomaterials II, 478–506.
- [12] Saçak, M. (1998). "Polimer Kimyasına Giriş" A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Cilt 50, 6-50.
- [13] Saçak, M. (2017). Polimer Teknolojisi. Ankara: Gazi Kitapevi.
- [14] Pişkin, E. (1987). Polimer Teknolojisine Giriş. İstanbul: İnkılap Kitapevi.
- [15] Altürk E., Süper Malzeme Grafen
- [16] Çakar F. Grafen Bazlı Polimer Kompozitler ve Bunların Uygulamaları

- [17] Yılmaz, H. (2019). Grafen Takviyeli Polimer Kompozit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Bursa: Bursa Teknik Üniversitesi.
- [18] Callister, W. D. (2007). Materials Science And Engineering: An Introduction (7th ed., pp. 600–606). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [19] Haider, S. (2020). “Metal Oxide–Polymer Composites”. In Comprehensive Composite Materials II, 105–123.
- [20] Biglari, N., & Nazarzadeh Zare, E. (2024). “Conjugated Polymer-Based Composite Scaffolds for Tissue Engineering and Regenerative Medicine”. Alexandria Engineering Journal, 87, 277–299.
- [21] Yetgin, S.H. ve Çolak, M. (2020). “Grafit Katkılı Polipropilen Kompozitlerin Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi”. El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi, 7 (2), 649-658.
- [22] Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). In J. D. Menczel & R. B. Prime (Eds.), Thermal analysis of polymers: Fundamentals and Applications, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons., 241–317.
- [23] Tesoro, G. C. (1984). Textbook of Polymer Science (3rd ed.). Fred W. Billmeyer, Jr. Wiley-Interscience. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 22, 242–250.
- [24] Mendez-Vilas, A., & Solano-Marti, A. (Eds.). (2016). Polymer Characterization (II). In Polymer Science: Research Advances, Practical Applications and Educational Aspects, 397–403.
- [25] Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1967). “Initial Kinetic Parameters From Thermogravimetric Rate and Conversion Data”. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 5, 191-196.
- [26] Ozawa, T. (1986). “Applicability of Friedman Plot”. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 31(3), 547-551.
- [27] Kissinger, H. E. (1957). “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis”. Analytical chemistry, 29(11), 1702-1706.
- [28] Akahira, T. ve Sunose, T. (1971). Method of Determining Activation Deterioration Constant of Electrical Insulating Materials. Res. Rep. Chiba Inst. Technol (Sci Technol) 16, 22-31.
- [29] Biryan, F. ve Demirelli, K. (2019). Thermal Degradation Kinetic, Electrical and Dielectric Behavior of Brush Copolymer With a Polystyrene Backbone and Polyacrylate-Amide Side Chains/ Nanographene-Filled Composites, Journal of Molecular Structure 1186, 187-203.

- [30] Billah, S. M. R. (2018). "Dielectric Polymers". In Functional Polymers, 1–49.
- [31] Kösem, G. (2016). Farklı Oksit-Polimer Kompozitlerin Yapısal Ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul: Marmara Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı.
- [32] Bezgin, F. (2011). Kumarin İçerikli Polimerlerin Sentezi Spektroskopik ve Dielektrik Özellikleri, Doktora Tezi, Elazığ: Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [33] Gupta, K., Jana, P., & Meikap, A. (2010). "Optical & Electrical Transport Properties Of Polyaniline–Silver Nano Composite". Synthetic Metals, 160, 1566–1573.
- [34] Muthusamy, T., Arumugam, P., Boreddy, S. R., & Kathavarayan, S. (2007). "Synthesis, Characterization, and Properties of Photoresponsive Polymers Comprising Photocrosslinkable Pendant Chalcone Moieties". Polymer International, 56, 104–111.
- [35] Çavuş, M.S. (2010). Dielektrik Durulmanın Kusur-Destekli Kesirli Stokastik Isıng Modeli, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı.
- [36] İzci, E. (2007). Gördes Yöresi Doğal Klinoptilolit'in Doğal Ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı.
- [37] Öz, K. (2007). Poliindol/Poli(Vinil Asetat) Kompozitlerin Elektoreolojik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- [38] İyibakanlar, G. ve Oktay, A. (2007). Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 3, 11-19.
- [39] Kılıç E.(2019). Grafen Esaslı Yeşil Kompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılması, Doktora Tezi, Ankara: Hacettepe Üniversitesi.
- [40] MTA Genel Müdürlüğü. (2022). Grafit. Ankara: MTA. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/grafit>, Erişim Tarihi: 01/07/2025
- [41] Akbaş, K. (2019). Grafit ve Vaks Katkılı Poliamid 6 Kompozitlerin Mekanik, Dielektrik ve İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi.
- [42] Barım, E. (2025). "NVC-EMA Kopolimerinin ve Grafit ile Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özellikleri". Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(1), 204-216.
- [43] Sezer, E. (1997). N-Karbazollerin Yükseltgen Polimerizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

- [44] Handy, K.; “Tepper, G.C. Incorporation of Poly(TFEMA) in Perovskite Thin Films Using a Supercritical Fluid”. *Molecules* 2023, 28, 5385.
- [45] Duyar, T. (2013). Yeni Bir Yöntemle Polistiren Nanokompozit Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- [46] Bağatır, T. (2018). Grafen Nanopartikül Takviyesinin Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Batman: Batman Üniversitesi.
- [47] Arslan, C.G. (2019). Grafit Oranının Döküm Polyamid-Grafit Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi.
- [48] Gündoğan, K ve Karağaç, A. (2020). “Grafen Takviyeli PS Kompozitlerinin Yapısal, Isıl ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi” . *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 4 (1), 21-26.
- [49] Demir E., Kahyaoğlu A., Subaşı A., Zurnacı M. (2017). Poliester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Düzce Üniversitesi, Düzce
- [50] Barım, E. (2025). “Effect of Nano Titanium Dioxide on the Electrical and Thermal Properties of Poly(2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate) for Dielectric Materials”. *Polymer Engineering & Science*, Wiley, 0:1–13, <https://doi.org/10.1002/pen.70007>
- [51] Barım, E. (2024). “Studies on the improvement of thermal, dielectric and optical properties of poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) by the addition of graphite oxide as fillers”. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 64(2), 170-189. <https://doi.org/10.1080/25740881.2024.2393780>