

**BARYUM TİTANAT KATKILI PVDF KOMPOZİTLERİNİN
KRİSTALİZASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Elif BİNİCİ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Aralık 2021

ÖZET

BARYUM TİTANAT KATKILI PVDF KOMPOZİTLERİNİN KRİSTALİZASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Elif BİNİCİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Aralık 2021

Danışman: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

Tez çalışması kapsamında, poliviniliden florür (PVDF) ve baryum titanat (BT) katkı PVDF kompozitleri hazırlanarak, yapısal, morfolojik ve kristalizasyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. BT'nin PVDF içerisindeki homojen dağılımını sağlamak ve polimer-matris etkileşimini arttırmak amacıyla BT silanla modifiye edilmiş (BT-APS) ve ayrıca çekirdek-kabuk yapısında in-situ polimerizasyon yöntemi ile BT@PANI partikülleri hazırlanmıştır. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), XRD (X-Işını Difraktometresi), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) ve TGA (Termal Gravimetrik Analiz) yöntemleri kullanılarak nanopartiküller karakterize edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda BT'nin silan ile modifiye edildiği ve polianilin (PANI)'nin BT yüzeyine başarılı bir şekilde kaplandığı görülmüştür. BT, BT-APS ve BT@PANI kullanılarak çözelti döküm yöntemi ile PVDF esaslı kompozitler elde edilmiştir. Hazırlanan kompozit filmlerin FTIR, XRD ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri ile yapısal, fiziksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Filmlerin izotermal olmayan kristalizasyon davranışlarının belirlenmesinde diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC) kullanılmıştır. PVDF içerisine eklenen tüm BT esaslı katkı malzemelerinin PVDF'in kristalizasyonunu azaltıcı etkide bulunduğu kanıtlanmıştır. Avrami kinetik çalışmalarına göre n değeri 1-2 arasında bulunmuş olup, PVDF ve kompozitlerinin yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme gerçekleştirdiği görülmüştür. Kissinger ve Takhor modellerinden elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri kompozitlerdeki artan katkı malzemelerinin derişimiyle doğru orantılı olarak artmıştır. Saf PVDF'in aktivasyon enerjisi kompozitlerden daha düşük bulunmuştur. Bu da kompozitlerin daha düşük kristalleşme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Polimer Kompozit, PVDF, Baryum titanat, izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği



ABSTRACT

INVESTIGATION OF CRYSTALLIZATION KINETICS OF BARIUM TITANATE FILLED PVDF COMPOSITES

Elif BİNİCİ

Department of Chemical Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, December 2021

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

In the scope of thesis, it is aimed to prepare composites of barium titanate (BT) within polyvinylidene fluoride (PVDF) and investigate their structural, morphological and crystallization properties. In order to ensure the uniform dispersion of BT in PVDF and to increase the polymer matrix interaction, BT was modified with silane (BT-APS) and in addition, BT@PANI particles in core-shell structure were prepared by in-situ polymerization method. Nanoparticles were characterized by using FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffractometry), TEM (Transmission Electron Microscopy) and TGA (Thermal Gravimetric Analysis) methods. As a result it was investigated that BT was modified with silane and polyaniline (PANI) was successfully coated on the BT surface. PVDF based composites were prepared by solution casting method by adding BT, BT-APS and BT@PANI. Structural, physical and morphological properties of the prepared composite films were investigated by FTIR, XRD and SEM (Scanning Electron Microscopy) analyses. It has been proven that all BT-based additives have a decreasing effect on crystallization of PVDF. According to Avrami kinetic studies, n value was found to be between 1-2, and it was shown that PVDF and its composites performed surface nucleation and one-dimensional growth. Activation energy values obtained from Kissinger and Takhor models increased in direct proportion to the increasing concentration of additives in the composites. The activation energy of pure PVDF was lower than composites, which demonstrated that the composites had lower crystallization ability.

Keywords: Polymer composite, PVDF, Barium titanate, non-isothermal crystallization kinetics

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince rehberliği, ilgisi ve anlayışı ile her zaman yanımda olan, motivasyonu ile destek olan ve elinden gelen tüm imkânları sağlayan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Hande ÇELEBİ'ye çok teşekkür ederim.

Kinetik çalışmalarımda engin bilgisiyle her konuda yardımcı olan Kocaeli Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Mehmet KODAL hocama teşekkür ederim.

DSC karakterizasyonlarımda laboratuvar imkânları ile destek olan hocam Doç. Dr. Tuğrul SEYHAN'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda gerek tecrübeleri gerek manevi destekleriyle yanımda olan laboratuvar arkadaşlarım Özge KURT ve Beyza SARICAOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca aldığım tüm kararlarıma koşulsuz güvenen, maddi manevi beni her zaman destekleyen canım annem Meral BİNİCİ ve canım babam Seydi BİNİCİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Elif BİNİCİ

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Elif BİNİCİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ	3
2.1. Polimer Malzemeler	3
2.2. Kompozit Malzemeler.....	4
2.3. Kompozitlerin Sınıflandırılması	5
2.4. Polimer Kompozitler.....	6
2.5. Poliviniliden Florür (PVDF) ve Özellikleri.....	7
2.6. Baryum Titanat (BT)	9
2.7. Baryum Titanatın Silanlanması.....	11
2.8. Polianilin (PANI).....	13
2.9. Polimerlerin Kristallenmesi	16
2.10. Kristalizasyon Kinetiği	18
2.10.1. İzotermal kristalizasyon kinetiği.....	18
2.10.2. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği	18
2.10.2.1. Avrami-Jeziorny modeli.....	19

2.10.2.2. Ozawa modeli.....	20
2.10.2.3. Birleştirilmiş Avrami&Ozawa modeli (Liu-Mo).....	21
2.10.2.4. Dobrev ve Gutzow kinetik modelleri	21
2.10.2.5. Aktivasyon enerjisi.....	22
2.10.3. PVDF'in kristalizasyonu.....	23
2.11. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	24
2.11.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)	24
2.11.2. X-ışını difraksiyonu (XRD).....	25
2.11.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	26
2.11.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	27
2.11.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)	28
2.11.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	29
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI	31
4. DENEYSEL YÖNTEM.....	35
4.1. Kullanılan Malzemeler	35
4.2. Silan Modifiyeli Baryum Titanatın Hazırlanması	36
4.3. Polianilin Kaplı Baryum Titanatın Hazırlanması.....	36
4.4. PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI Kompozitlerinin Hazırlanması.....	37
4.5. Karakterizasyon Çalışmaları	39
4.5.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)	39
4.5.2. X-ışını difraksiyonu (XRD).....	40
4.5.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	41
4.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	41
4.5.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)	42
4.5.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
5.1. BT, BT-APS ve BT@PANI'nin Karakterizasyon Sonuçları.....	45

5.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR) sonuçları	45
5.1.2. X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları.....	46
5.1.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sonuçları	48
5.1.4. Termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....	49
5.2. PVDF ve Kompozitlerinin Karakterizasyon Sonuçları.....	51
5.2.1. PVDF ve kompozitlerinin Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR) sonuçları	51
5.2.2. PVDF ve kompozitlerinin X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları	55
5.2.3. PVDF ve kompozitlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları	57
5.2.4. PVDF ve kompozitlerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları.....	62
6. SONUÇLAR.....	119
KAYNAKÇA	121
ÖZGEÇMİŞ	133

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. PVDF polimerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Tablo 2.2. 3-Aminopropiltrioksilan (APS) özellikleri.....	12
Tablo 4.1. PVDF’in karakteristik özellikleri.....	35
Tablo 4.2. BT’nin karakteristik özellikleri.....	35
Tablo 4.3. Elde edilen kompozit filmlerin kompozisyonları	39
Tablo 5.1. PVDF, PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI nanokompozitlerinin farklı soğutma ve ısıtma hızlarında elde edilmiş DSC verileri	64
Tablo 5.2. Saf PVDF, PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreler	91
Tablo 5.3. PVDF, PVDF/BT, PVDF/BT-APS, PVDF/BT@PANI için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen kinetik parametreler	109
Tablo 5.4. PVDF, PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI nanokompozitleri için Dobrev-Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerle elde edilmiş aktivasyon enerjisi değerleri	114

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Polimer zincirleri a) termoplastik, b) elastomer, c) termoset	4
Şekil 2.2. Kompozitlerin sınıflandırılması	5
Şekil 2.3. PVDF molekül yapısı	7
Şekil 2.4. PVDF monomeri ve PVDF polimeri yapısı	8
Şekil 2.5. Kübik formda BT	10
Şekil 2.6. 3-Aminopropiltrietoksisilanın molekül yapısı.....	12
Şekil 2.7. APS'nin, BT yüzeyindeki etki mekanizmaları.....	13
Şekil 2.8. APS'nin hem dolgu maddeleri hem de matris ile etkileşimi.....	13
Şekil 2.9. Polianilin kimyasal yapısı	14
Şekil 2.10. Polianilin polimerizasyonu.....	15
Şekil 2.11. PANI üretim şeması	15
Şekil 2.12. α fazında all-trans konformasyon (TTT) ve β fazında zikzak konformasyon (TGTG')	24
Şekil 2.13. XRD ışını kırınımı prensibi.....	26
Şekil 2.14. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.15. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.16. Tipik bir polimer TGA eğrisi	29
Şekil 2.17. Örnek bir DSC termogramı	30
Şekil 4.1. BT@PANI üretimi şeması 1) BT'nin dağıtılması 2) Soğutulmuş anilin HCl ile buz banyosunda karıştırılması 3) Anilin çözeltisinin BT üzerine eklenmesi 4) Hazırlanan çözeltiye amonyum persülfat eklenmesi 5) Yıkama ve filtrasyon 6) Kurutma.....	37
Şekil 4.2. Buz banyosunda BT@PANI, yeşil siyah renkte çözelti oluşumu.....	37
Şekil 4.3. Kompozit film üretiminin şematik gösterimi	38
Şekil 4.4. Elde edilen 1) PVDF/BT, 2) PVDF/BT@PANI ve 3) PVDF/BT-APS kompozit filmleri	38
Şekil 4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometre (FTIR) cihazı	40

Şekil 4.6. X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı	40
Şekil 4.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	41
Şekil 4.8. Agar Sputter kaplama cihazı	42
Şekil 4.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	42
Şekil 4.10. Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı.....	43
Şekil 4.11. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları için DSC analizinde izlenen yöntem.....	43
Şekil 5.1. BT ve BT-APS'nin FTIR spektrumları	45
Şekil 5.2. BT, PANI ve BT@PANI'nin FTIR spektrumları	46
Şekil 5.3. BT ve BT-APS'nin XRD spektrumları	47
Şekil 5.4. BT, PANI ve BT@PANI XRD spektrumları	47
Şekil 5.5. a) BT b) ve c) BT@PANI çekirdek kabuk yapısı TEM görüntüleri	49
Şekil 5.6. BT ve BT-APS'nin TGA-DTG grafiği	50
Şekil 5.7. BT, BT@PANI ve saf PANI'nin TGA grafiği.....	51
Şekil 5.8. PVDF/BT kompozit filmlerinin FTIR spektrumu.....	52
Şekil 5.9. Saf PVDF film ve PVDF/BT kompozit filmlerinin 650-1500 cm ⁻¹ dalga boyu aralığındaki FTIR spektrumu	53
Şekil 5.10. PVDF ve PVDF/BT-APS kompozit filmlerinin FTIR spektrumu	54
Şekil 5.11. PVDF ve PVDF/BT@PANI kompozit filmlerinin FTIR spektrumu.....	54
Şekil 5.12. PVDF ve PVDF/BT kompozit filmlerinin XRD spektrumları.....	55
Şekil 5.13. Saf PVDF filmi ve PVDF/BT-APS kompozit filmlerinin XRD spektrumları	56
Şekil 5.14. Saf PVDF filmi ve PVDF/BT@PANI kompozit filmlerinin XRD spektrumları	57
Şekil 5.15. Saf PVDF film SEM görüntüsü (x20000 büyütme).....	58
Şekil 5.16. PVDF/BT10 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme).....	58
Şekil 5.17. PVDF/BT30 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme).....	59
Şekil 5.18. PVDF/BT-APS10 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme)	60
Şekil 5.19. PVDF/BT-APS30 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme)	60

Şekil 5.20. PVDF/BT@PANI10 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme)	61
Şekil 5.21. PVDF/BT@PANI30 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme)	62
Şekil 5.22. 2,5/5/10/20°C/dk ile soğutma ve 10°C/dk ile ikinci ısıtma.....	67
Şekil 5.23. PVDF ve PVDF/BT kompozitlerinin 2,5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	68
Şekil 5.24. PVDF ve PVDF/BT kompozitlerinin 5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	68
Şekil 5.25. PVDF ve PVDF/BT kompozitlerinin 10°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	69
Şekil 5.26. PVDF ve PVDF/BT kompozitlerinin 20°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	69
Şekil 5.27. PVDF ve PVDF/BT-APS kompozitlerinin 2,5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	70
Şekil 5.28. PVDF ve PVDF/BT-APS kompozitlerinin 5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	70
Şekil 5.29. PVDF ve PVDF/BT-APS kompozitlerinin 10°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	71
Şekil 5.30. PVDF ve PVDF/BT-APS kompozitlerinin 20°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	71
Şekil 5.31. PVDF ve PVDF/BT@PANI kompozitlerinin 2,5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	72
Şekil 5.32. PVDF ve PVDF/BT@PANI kompozitlerinin 5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	72
Şekil 5.33. PVDF ve PVDF/BT@PANI kompozitlerinin 10°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	73
Şekil 5.34. PVDF ve PANI@BT/PVDF kompozit filmlerinin 20°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	73
Şekil 5.35. Saf PVDF filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	74
Şekil 5.36. PVDF/BT5 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	74

Şekil 5.37. PVDF/BT10 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	75
Şekil 5.38. PVDF/BT15 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	75
Şekil 5.39. PVDF/BT20 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	76
Şekil 5.40. PVDF/BT30 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	76
Şekil 5.41. PVDF/BT-APS5 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği.....	77
Şekil 5.42. PVDF/BT-APS10 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği.....	77
Şekil 5.43. PVDF/BT-APS15 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği.....	78
Şekil 5.44. PVDF/BT-APS20 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği.....	78
Şekil 5.45. PVDF/BT-APS30 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği.....	79
Şekil 5.46. PVDF/BT@PANI5 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	79
Şekil 5.47. PVDF/BT@PANI10 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	80
Şekil 5.48. PVDF/BT@PANI15 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	80
. Şekil 5.49. PVDF/BT@PANI20 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	81
Şekil 5.50. PVDF/BT@PANI30 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği	81
Şekil 5.51. Saf PVDF'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	83
Şekil 5.52. PVDF/BT5'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	83
Şekil 5.53. PVDF/BT10'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	84
Şekil 5.54. PVDF/BT15'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	84
Şekil 5.55. PVDF/BT20'nin farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	85
Şekil 5.56. PVDF/BT30'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	85
Şekil 5.57. PVDF/BT-APS5'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	86
Şekil 5.58. PVDF/BT-APS10'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	86
Şekil 5.59. PVDF/BT-APS15'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	87
Şekil 5.60. PVDF/BT-APS20'nin farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	87
Şekil 5.61. PVDF/BT-APS30'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	88

Şekil 5.62. PVDF/BT@PANI5'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	88
Şekil 5.63. PVDF/BT@PANI10'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	89
Şekil 5.64. PVDF/BT@PANI15'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	89
Şekil 5.65. PVDF/BT@PANI20'nin farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	90
Şekil 5.66. PVDF/BT@PANI30'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri	90
Şekil 5.67. Saf PVDF film için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	93
Şekil 5.68. PVDF/BT5 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	94
Şekil 5.69. PVDF/BT10 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	94
Şekil 5.70. PVDF/BT15 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	95
Şekil 5.71. PVDF/BT20 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	95
Şekil 5.72. PVDF/BT30 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	96
Şekil 5.73. PVDF/BT-APS5 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	96
Şekil 5.74. PVDF/BT-APS10 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	97
Şekil 5.75. PVDF/BT-APS15 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	97
Şekil 5.76. PVDF/BT-APS20 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	98
Şekil 5.77. . PVDF/BT-APS30 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	98
Şekil 5.78. PVDF/BT@PANI5 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	99
Şekil 5.79. PVDF/BT@PANI10 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	99

Şekil 5.80. PVDF/BT@PANI15 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	100
Şekil 5.81. PVDF/BT@PANI20 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	100
Şekil 5.82. PVDF/BT@PANI30 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	101
Şekil 5.83. Saf PVDF için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	101
Şekil 5.84. PVDF/BT5 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	102
Şekil 5.85. PVDF/BT10 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	102
Şekil 5.86. PVDF/BT15 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	103
Şekil 5.87. PVDF/BT20 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	103
Şekil 5.88. PVDF/BT30 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	104
Şekil 5.89. PVDF/BT-APS5 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği	104
Şekil 5.90. PVDF/BT-APS10 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği	105
Şekil 5.91. PVDF/BT-APS15 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği	105
Şekil 5.92. PVDF/BT-APS20 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği	106
Şekil 5.93. PVDF/BT-APS30 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği	106
Şekil 5.94. PVDF/BT@PANI5 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	107
Şekil 5.95. PVDF/BT@PANI10 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	107
Şekil 5.96. PVDF/BT@PANI15 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	108
Şekil 5.97. PVDF/BT@PANI20 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	108
Şekil 5.98. PVDF/BT@PANI30 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği.....	109
Şekil 5.99. PVDF ve PVDF/BT filmlerinin çekirdeklenme aktivitesi eğrileri.....	112
Şekil 5.100. PVDF ve PVDF/BT-APS filmlerinin çekirdeklenme aktivitesi eğrileri	113
Şekil 5.101. PVDF ve PVDF/BT@PANI filmlerinin çekirdeklenme aktivitesi eğrileri	113
Şekil 5.102. PVDF ve PVDF/BT için Kissinger grafiği.....	115
Şekil 5.103. PVDF ve PVDF/BT için Takhor grafiği	116

Şekil 5.104. PVDF ve PVDF/BT-APS için Kissinger grafiği	116
Şekil 5.105. PVDF ve PVDF/BT-APS için Takhor grafiği.....	117
Şekil 5.106. PVDF ve PVDF/BT@PANI için Kissinger grafiği.....	117
Şekil 5.107. PVDF ve PVDF/BT@PANI için Takhor grafiği	118



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

APS	: (3-Aminopropil) trietoksisilan
BT	: Baryum titanat
C_p	: Isı kapasitesi
DMF	: N, N-dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
m	: Ozawa sabiti
M_{onset}	: İlk kütle kaybının gözleendiği noktadaki kütle miktarı
M_{max}	: Kütle kaybının maksimum olduğu noktadaki kütle miktarı
M_w	: Molekül ağırlığı
n	: Avrami sabiti
PANI	: Polianilin
PVDF	: Poliviniliden florür
R	: İdeal gaz sabiti
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T_{onset}	: İlk kütle kaybının gözleendiği sıcaklık
T_{max}	: Kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık
T_m	: Erime sıcaklığı
T_c	: Kristallenme sıcaklığı
t	: Zaman
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
X_c	: Kristallenme derecesi
X_t	: Relatif kristalinite
XRD	: X- Işını difraktometresi
Z	: Avrami hız sabiti
Z_c	: Jeziorny hız sabiti
β	: Soğutma hızı
ϕ	: Çekirdeklenme aktivitesi
ΔH_m	: Erime entalpisi
ΔH_f	: %100 kristalin maddenin erime entalpisi

1. GİRİŞ

Elektronik cihazların geliştirilmesine yönelik yapılan araştırmalar giderek artan ticari malzeme talebiyle birlikte yüksek termal iletkenlik ve düşük maliyetli polimer kompozitlerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. İstenilen özelliklerde yeni polimerik malzemeler üretmenin bir yolu da, bir polimeri çeşitli seramik, metal, cam gibi katkı malzemeleriyle harmanlamak, kompozit oluşturmaktır.

Polimerler, uzun tekrarlayan molekül zincirlerinden oluşan malzemelerdir. Monomer türüne ve bunların birbirine nasıl bağlandıklarına bağlı olarak farklı özellikler gösterirler. Bu sebeple birçok alanda kullanım imkânı bulunmaktadır. Yaygın olarak ev eşyaları, giysi ve oyuncaklar, inşaat malzemeleri ve yalıtım, elektrik-elektronik, otomotiv üretimi gibi birçok alanda kullanım imkânı bulunmaktadır (<http-1>).

PVDF, yarı kristal yapılı, oldukça inert, sert ve kararlı termoplastik bir floropolimerdir. Geliştirilmiş direnç özellikleri, yüksek kristallik, mekanik ve termal mukavemet, magno-elektrik özelliklerinin yanı sıra katı ve sıvı kaplama formlarında kullanım yeteneğiyle geniş ölçekte kabul görmekte ve farklı uygulamalarda tercih edilmektedir. Ayrıca, PVDF'in sahip olduğu kristal yapı da polimere sertlik, ısı ve mekanik dayanıklılık sağlamaktadır.

Polimerlerde ve polimer kompozitlerde kristalizasyon, fiziksel ve mekanik özellikleri etkileyen çok önemli bir özelliktir. Polimerlerin kristallenmesini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar moleküler yapı (stereodüzenlilik, bölgesel düzenlilik), molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, proses şartları, çekirdeklendirmede yardımcı maddelerin niceliği, türü ve ortam safsızlıkları olarak sıralanabilir.

Polimerlerde kristal yapı ve morfoloji, o malzemeden üretilen ürünün fiziksel özelliklerini belirlediğinden kristal yapısının ve mekanizmasının bilinmesi, istenilen özelliklerde ürün elde edilmesi için oldukça önemlidir. Birçok araştırmacı izotermal ve izotermal olmayan şartlarda diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi ile polimerlerin kristal büyümelerinin kinetiği konusunda çalışmalar yapmıştır. Örneğin; Coburn ve arkadaşları polipropilen (PP) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin kompozitleri üzerine izotermal ve izotermal olmayan kristal davranışlarını DSC yöntemini kullanarak incelemişlerdir (Coburn vd., 2018).

Polimerlerin çekirdeklenme ve kristal büyümesi sırasında açığa çıkan ısı ve entalpi değişimleri, DSC cihazı ile ölçülmektedir. Ek olarak bir polimerin kristallenme

derecesi çevre ile polimer arasındaki zaman-sıcaklık değişimiyle de büyük oranda ilişkilidir. Kristallenme iki aşamada gerçekleşir: Çekirdeklenme (ilk kristal çekirdeklerinin oluşması) ve küresel kristal yapı (sferülit) büyümesi (Gümüş 2014).

Çoğunlukla tek çekirdekten birçok kristal büyümeye başlar. Kristal büyüme teorisi, kristal büyüme basamağının başlangıcında tek bir kristalden bir kürecik meydana geldiği ve dallanmayla çok kristalli bir yapı oluştuğu şeklindedir. Asıl olan, tek bir kristal çekirdeğin yapısına bağlı kalarak çubuk ya da levha şeklindeki yapıdan kristal büyümenin başlamasıdır. Kristal çekirdeğinin meydana gelmesinden sonra çekirdeklenmenin kaynak noktasında dışa doğru tabakalı yapı (lamellar) büyüyerek gelişir. Kristallenen bazı moleküllerin, tabakalar etrafında ve kendi aralarında büyümesiyle geometrik yapısı değişir. Kristallenme araőtırmalarında bu geometrik değişimin kinetiği hesaplanmaya çalışılmaktadır (Guo, İsayev ve Guo, 1999).

Bugüne dek polimerlerde sabit sıcaklıkta (izotermal) veya sabit hızda soğutma (izotermal olmayan) kristallenme kinetiği üzerine yapılan çalışmalarda birçok matematiksel model geliştirilmiştir.

Bu çalışmada, PVDF (poliviniliden florür) polimer matris ve dolgu maddesinin farklı oranlarda karıştırılmasıyla oluşturulan kompozit filmlerin kristallenme özellikleri incelenmiştir Katkı malzemesi olarak baryum titanat (BT) seçilmiş ayrıca BT silanlanarak ve PANI ile kaplanarak PVDF matrisine ilave edilmiştir. BT esaslı dolgu maddelerinin X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR), termal gravimetrik analizi (TGA) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri yapılmıştır. Kristalizasyon davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC) ile incelenmiş olup belirli sıcaklıklarda veya belirli zamanlarda bağıl kristallenme değerleri, kristallenme eğrileri altında kalan alanın parçalı integrasyonu ile hesaplanmıştır. DSC'den elde edilen sonuçlar Avrami, Avrami&Jeziorny, Avrami&Ozawa kullanılarak hesaplanmış ayrıca Kissinger ve Takhor ile aktivasyon enerjileri de hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak PVDF ve kompozitlerinin XRD, FTIR ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmanın amacı, farklı yöntemlerle modifiye edilen baryum titanatın, PVDF polimer esaslı kompozitlerin özelliklerine ve kristalizasyon kinetiğine etkisini incelemektir.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1. Polimer Malzemeler

Polimerler, monomer olarak isimlendirilen küçük moleküllerin dizilmesi ile oluşan uzun zincirli yapılardır. Tek bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunur. Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleri ile olan etkileşimleri polimer malzeme özelliklerinde belirleyici olmaktadır. Elde edilen bu makromoleküllerin üstün özellikleri nedeniyle kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır (Okay, 2003).

Polimer malzemelerde genellikle kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Malzemedeki kristal bölgeler sertlik ve kırılgenlik, amorf bölgeler ise tokluk kazandırmaktadır. Bu sebeple malzemenin kristallenme derecesi özelliklerin belirlenmesinde çok önemlidir. Polimer yapısındaki lineer zincirler ya da düzenli yapılar kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleri de kristallığı arttırmaktadır (Özel, Koru, Bayram. 2015).

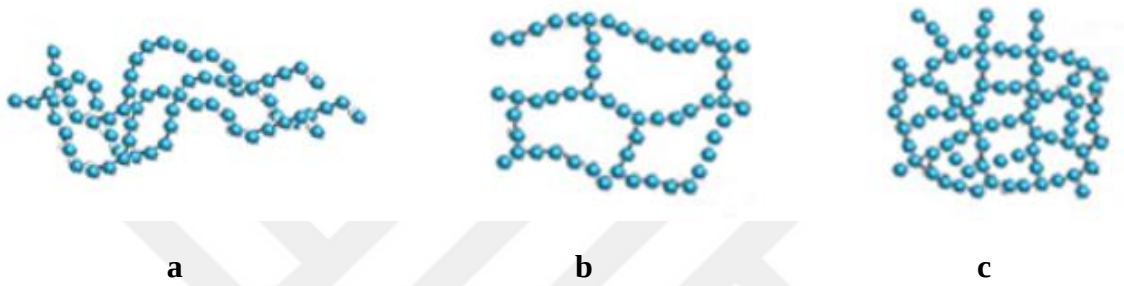
Polimerler yapılarına, sentez mekanizmalarına, fiziksel özelliklerine, kullanım alanlarına vb. özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. Örneğin yapılarına göre; tek tip monomerden oluşan monomer zincirlerine homopolimer, iki veya daha fazla türde monomer içeren polimer zincirlerine ise kopolimer denir.

Polimerleri üç kategoriye bölmek mümkündür. Bunlar; termoplastik, termoset ve elastomer polimerler.

Termoplastik polimerler: Bir termoplastikteki moleküller, zayıf moleküller arası ikincil Van Der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulur, ısı ile karşı karşıya kaldığında yumuşar ve soğutulduğunda tekrar katılaşır. Yarı kristalin veya amorf yapıdadırlar. Termoplastikler, zincirleri arasında çapraz bağlar bulunmayan doğrusal veya dallanmış zincirli polimerlerdir bu sayede yeniden şekillendirilebildikleri için yaygın kullanıma sahiptirler. Bazı örnekler; gıda ambalajı, yalıtım, otomobil tamponları ve kredi kartlarıdır (Saçak, 2010).

Termoset polimerler: Yoğun çapraz bağa sahip termosetler, üç boyutlu sert polimerlerdir. Çapraz bağlanmalarından dolayı hiçbir çözücüde çözünmezler, tekrar eriyip şekillenemezler. Yüksek sıcaklıklarda bağ ve zincir kırılmaları ile parçalanarak bozunurlar. Bu sebeple toplanıp eritilerek başka ürünlere dönüştürülemezler. Örnek olarak; epoksi polyester, fenolikler, melamin, ve poliimidler vb. (Saçak, 1998).

Elastomerler: Kolay bir şekilde esneyebilen ve uygulanan kuvvet serbest bırakıldığında hızla eski haline geri dönen kauçuğumsu polimerlerdir. Elastomerler çapraz bağlıdır ancak çapraz bağ yoğunluğu düşüktür. Çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerler erimezler. Doğal kauçuk, sentetik poliizopren, polibutadien, kloropren kauçuk, butil kauçuk, etilen propilen kauçuk, epiklorohidrin kauçuk, silikon kauçuk, fluoroelastomerler, termoplastik elastomerler, polisülfür kauçuk elastomerlerin bazı örneklerindendirler.



Şekil 2.1. Polimer zincirleri a) termoplastik, b) elastomer, c) termoset (Fish, 2016)

Kullanım alanına bağlı olarak polimerlerin bazı avantaj sağlayan özelliklerinden yararlanılabilmektedir. Bu özelliklerden bir kısmı ve kullanım alanları aşağıda belirtilmiştir.

- **Darbe Dayanımı:** Sert kullanıma dayanabilen sağlam plastikler, bagaj, koruyucu kılıflar, araba tamponları vs. gibi.
- **Kırılganlık:** Bazı polistiren formları sert ve kırılgandır ve ısı kullanılarak deforme edilmesi kolaydır.
- **Süneklik:** Kırılgan polimerlerin aksine, sünek polimerler parçalanmadan deforme olabilir.
- **Esneklik:** Doğal ve sentetik kauçuklar, otomobil lastikleri ve benzeri ürünler için ideal olmalarını sağlayan elastik özelliklere sahiptir (http-2).

2.2. Kompozit Malzemeler

İki veya daha fazla bileşenin bir ara yüzey boyunca tek bir yapıda bir araya gelmesiyle oluşan malzemelerdir. Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler çoğunlukla kendi özelliklerini korumaktadırlar (Kaya, 2016).

Kompozit malzemeler matris ana fazı ve bunun içine dağılmış takviye elemanlarından oluşur (Tsai ve Hahn, 1980). Takviye ve ana malzeme olarak genellikle seramik, cam, plastik ve metaller kullanılmaktadır.

Kompozit malzemelerin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

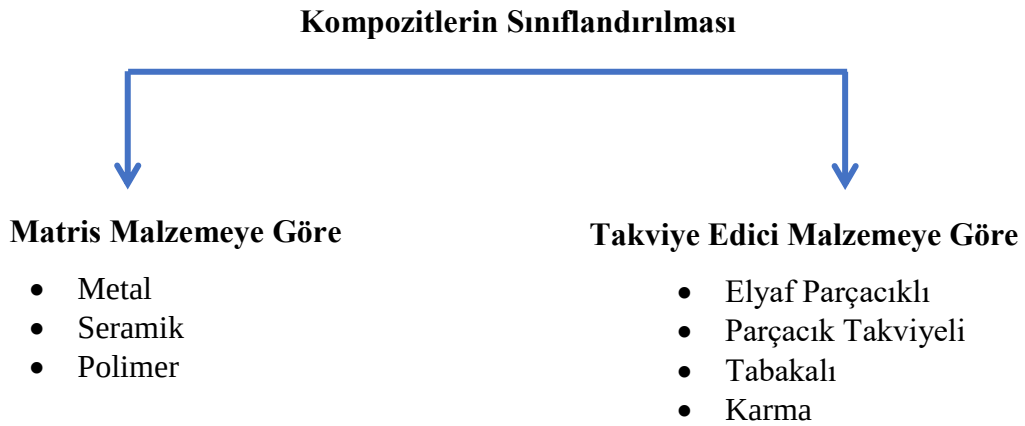
- Yüksek mukavemet
- Kolay şekillenebilme
- Elektriksel özellikler
- Korozyona ve kimyasal etkilere karşı mukavemet
- Yanmaya ve ısıya dayanıklılık
- Fiyat/Performans

Kompozit malzeme oluşturmadaki amaç; tek bir malzeme ile elde edilemeyen mekanik (dayanım, tokluk vb.) ve/veya fiziksel (elektrik iletkenliği, termal iletkenlik vb.) özelliklerin geliştirilmesi ve bir araya getirilmesidir.

2.3. Kompozitlerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemeler, farklı parçalardan ve bu parçaları bir arada tutan polimer, seramik veya metal malzemelerden oluşur. Bu nedenle çeşitli sınıflara ayrılabilir. Kullanılan matris ve takviye malzemesine göre sınıflandırma yapılmaktadır.

Matris malzemeye göre kompozitler, metal, seramik ve polimer matrisli olmak üzere 3'e; takviye edici malzemeye göre ise elyaf takviyeli, parçacık takviyeli, tabakalı ve karma yapıda olmak üzere 4'e ayrılırlar.



Şekil 2.2. Kompozitlerin sınıflandırılması

2.4. Polimer Kompozitler

Polimer kompozit, takviye edici dolgu maddelerinin bir polimer matrise katıldığı ve her bileşenin özelliklerini bir araya getiren çok fazlı bir malzemedir (Chawla, 2012).

Üretim kolaylığı ve düşük maliyete sahip olması sebebi ile polimer matrisli kompozitler endüstride en yaygın kullanılan kompozit türleridir. Takviye olarak isimlendirilen güçlendirici yapı ise; doğal veya sentetik malzemeler, metal, seramik veya polimerler gibi pek çok farklı malzeme gruplarından elde edilmektedir.

Polimer matrisli kompozitler çözelti döküm, elle serme, püskürtme, filament sarma, pultrüzyon, basınçlı kalıplama, reçine transfer kalıplama, otoklav fırınında kalıplama, vakum torbalama, infüzyon, enjeksiyon, savurma döküm gibi yöntemler ile üretilmektedir. Bu üretim yöntemleri metal matrisli ve seramik matrisli kompozitlere göre daha kolay şekillendirme sağlayan ve üretim maliyeti daha düşük olan yöntemlerdir (Çağar, 2021).

Polimer matrisli kompozitlerin tenis raketlerinden uzay mekiğine kadar çeşitli uygulamaları mevcuttur. Askeri havacılık sanayii, polimer matrisli kompozitlerin kullanılmasına öncülük etmiştir. Bugün uçak endüstrisinde % 30'a varan oranlarda kullanılan kompozit malzemelere örnek olarak, çeşitli polimerler (plastikler) içerisine gömülmüş karbon lifleri, alüminyum içerisine dizilmiş boron lifleri veya 1000°C üzerindeki sıcaklıklarda çalışabilen malzemeler gösterilebilir (Ataş, 2007).

Uzaydaki büyük sıcaklık değişimleri sırasında, boyutsal kararlılık ve yüksek özgül parça/mukavemet gibi faktörler, kompozitlerin uzay uygulamalarında tercih edilmelerini sağlamaktadır.

Spor malzemelerinde örneğin; grafit/epoksi, temelde ağırlığı azaltmak ve kazanılan ağırlığı baş kısmında kullanmak için golf sopasındaki metallerin yerini almaktadır.

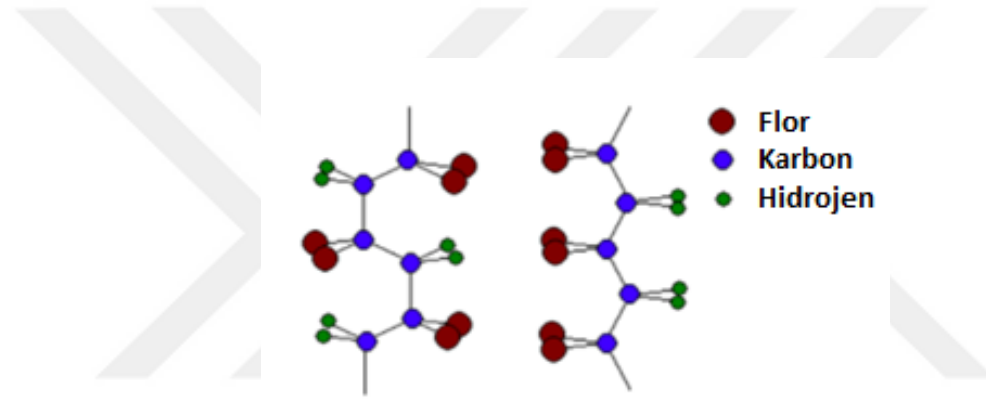
Günümüzde metallerin yüksek maliyeti sebebiyle dikkat çeken kompozit malzemeler havacılık, uzay, spor, askeri alanlar dışında da alternatif olarak otomotiv sektöründe de büyük ilgi görmüştür. Anadol markasının dış yüzeyinde kullanılmasıyla başlayan polimer kompozit serüveni kamyonlar, otobüsler vb ticari araçlarla devam etmiştir (Gülmez, 2018).

2.5. Poliviniliden Florür (PVDF) ve Özellikleri

PVDF, geliştirilmiş direnç yeteneği, mekanik ve termal mukavemeti gibi özelliklerinin yanı sıra katı ve sıvı kaplama formlarında kullanılabilir olması nedeniyle geniş çapta kabul görmekte ve çeşitli uygulamalarda tercih edilmektedir.

İlk olarak 1969'da üretilen poliviniliden florür, poliviniliden diflorür (PVF₂) ve ticari adı Kynar® olarak da bilinir. PVDF, termoplastik plastik kategorisine ait bir polimerdir (Liu vd., 2011).

Poliviniliden florür elde etmek için kullanılan, başlangıç molekülü bazında elementel florin (F) varlığından dolayı yarı kristal bir floropolimer olarak tanımlanır. Şekil 2.3'te PVDF'in molekül yapısı verilmektedir.



Şekil 2.3. PVDF molekül yapısı (http-3)

PVDF, değişen $-CH_2$ ve $-CF_2$ gruplarından oluşmaktadır. Bu birbirini izleyen birimler, bitişik bir zincirdeki daha küçük $-CH_2$ birimlerine bitişik daha büyük $-CF_2$ gruplarıyla kristallenebilmektedir (Ying vd., 2002).

Fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. PVDF polimerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Brandrup, 1999)

Özellikler	PVDF
Fiziksel Özellikleri	
Monomer molekül ağırlığı	64,034 g/mol ⁻¹
Özkütle	1,78 g/cm ³
Ort. molekül ağırlığı	3,4-40.10 ⁴ g/mol ⁻¹
Renk	Doğal (beyaz)
Morfoloji (kristal formlar)	α , β , γ , δ

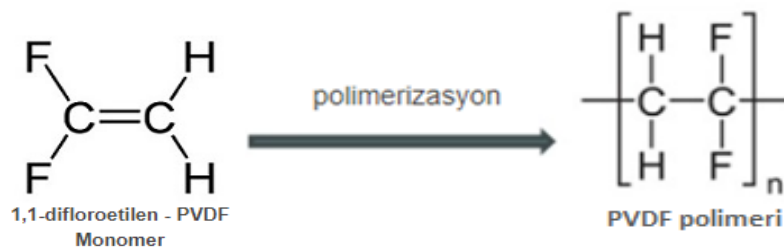
Mekanik Özellikleri	
Akma mukavemeti	4,8-120 MPa
Kopmadaki uzama (%)	80
Elastisite modülü	2000 MPa
Termal Özellikleri	
Erime sıcaklığı (DSC, 10°C/dk)	170°C
Camsı geçiş sıcaklığı	-35°C
Termal iletkenlik (23°C'de)	0,13-0,19 W/mK

PVDF, solventlere, asitlere ve hidrokarbonlara karşı dayanıklı özel bir plastiktir. Diğer floropolimerler ile karşılaştırıldığında, 1,78 g/cm³ gibi düşük bir yoğunluğa sahiptir. Hiçbir malzeme süresiz olarak kararlı veya her şeye karşı inert olmamasına rağmen, PVDF üstün direnci, dayanıklılığı ve uyumluluk profili sayesinde mükemmel bir maliyet/performans oranına sahiptir.

PVDF, termal stabilitesi ve mekanik özellikleri, hava koşullarına dayanıklı olması, kimyasal ve işleme özellikleri nedeniyle birçok uygulamada kullanılan bir floropolimerdir. Mekanik mukavemeti ve kimyasal direnci ile atık su arıtımında membran olarak filtre görevi yapar. Hava koşullarına karşı direnci, kaplamalarda kullanım için tercih edilen bir malzeme olmasını sağlar.

PVDF, alfa (α), gama (γ), delta (δ) ve en önemlisi beta (β) fazı olmak üzere en az dört fazda kristallenen polimorfik, yarı kristal bir polimerdir. β-fazı, yüksek dielektrik sabitinin yanı sıra elektronik endüstrisinde gerekli olan piezoelektrik ve piroelektrik özellikleri nedeniyle birincil öneme sahiptir. Çünkü kendiliğinden polarizasyona sahiptir ve bu nedenle üstün ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler sergiler.

PVDF, genel olarak 1,1-difloroetilen (viniliden florür, VDF) serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenir. Polimerizasyon, 10-150°C'de ve 10-300 atm basınçta bir süspansiyon veya emülsiyon içinde gerçekleşir. Elde edilen malzeme daha sonra film veya tabakalar halinde işlenir (Dohany, 2000).



Şekil 2.4. PVDF monomeri ve PVDF polimeri yapısı

PVDF malzemesi, eriyik döküm kullanılarak parçalar ve kaplamalar halinde veya çözelti döküm, döndürmeli kaplama ve film dökümü gibi yöntemlerle işlenir.

- Eriyik Döküm: Polimer eriyene kadar ısıtılır ve daha sonra katılaşır soğuyana kadar istenilen şekle sahip bir kalıba dökülür (Sepehri, 2012).

- Çözelti dökümü: Polimer, uygun bir çözücü içinde çözülür. Çözücünün polaritesi, sıcaklığı ve moleküler ağırlığı, PVDF'in çözünürlüğünde kilit faktörlerdir.

- Döndürerek kaplama: Film üretimi için hazırlanan çözeltinin bir tabana aktarılıp bu tabanın çeşitli hızlarda döndürülmesi ile çözeltinin yayılması sonucunda film elde etme yöntemidir (Temel, Murat, Peker. 2017).

- Film dökümü: Özelleştirilmiş bir ekstrüzyon yöntemi kullanılarak polimer, tek tip yüksek kaliteli filmler veya ince tabakalar halinde işlenir. Bu işlem aynı zamanda film ekstrüzyonu olarak da bilinir (Sepehri, 2012).

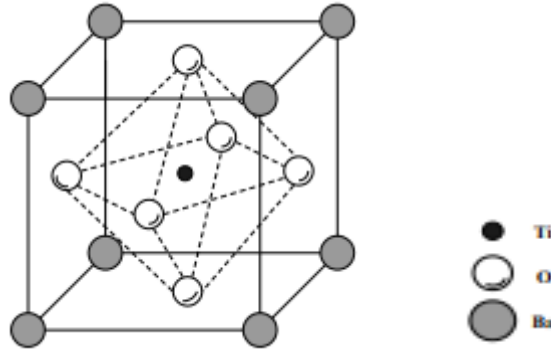
PVDF; uçak, elektronik, mimari kaplama ve kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Önemli uygulamalar arasında kimyasallara dayanıklı valfler, yataklar, pompa parçaları ve ısıyla daralan borular bulunur.

Ayrıca özel ambalaj endüstrisinde tarımsal ve endüstriyel filmler ve belirli gıda ambalajları için kullanılır. Daha yüksek maliyeti nedeniyle, PVDF genellikle diğer ucuz plastiklerle birleştirilir veya örneğin alüminyum ve galvanizli çelik gibi metallerin kimyasal direncini ve hava koşullarına dayanıklılığını geliştirmek için ince bir kaplama olarak uygulanır.

2.6. Baryum Titanat (BT)

Baryum titanat, perovskit yapıya sahip, beyaz, toz veya kristal formlarda bulunan inorganik bir kimyasal bileşiktir. Piezoelektrik özelliklere sahip, ferroelektrik, seramik kimyasal bileşik özelliği gösterir.

Katı baryum titanatın yapısı sıcaklıkla değişebilir. Düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa kadar beş farklı fazda bulunabilir: eşkenar dörtgen, ortorombik, dörtgen, kübik ve altıgen. Ferroelektrik özellikler, kübik faz hariç tüm fazlar tarafından gösterilir. Kübik faz, Ti-O-Ti kenarları ve Ti köşeleri olan bir küpü tanımlayan oktahedral TiO_6 merkezlerine sahiptir (Vijatović vd. 2008).



Şekil 2.5. Kübik formda BT

Baryum titanat en saf haliyle bileşik kapasitörlerde dielektrik seramik malzeme olarak kullanılmaktadır. Mikrofonlarda ve diğer dönüştürücülerde piezoelektrik malzeme olarak da kullanılabilir.

Baryum titanat, yarı iletken bir malzeme yapmak için itriyum, skandiyum ve samaryum gibi belirli miktarlarda diğer metallerle katkılanabilir. Bir yarı iletken olarak baryum titanat, polikristal formda pozitif sıcaklık katsayısı (PTCR) özelliklerini gösterir.

Baryum titanat için Curie sıcaklığı 120°C'dir ve oda sıcaklığında kendiliğinden polarizasyon yaklaşık 0.15 C/m²'dir (Sakayori vd., 1995). Curie sıcaklığında, baryum titanat, büyüklük olarak değişebilen artan bir öz direnç gösterir. Bu sıcaklıkta, baryum titanat fazını tetrahedralden kübik hale değiştirebilmektedir.

Bu bileşiğin tek kristalleri negatif sıcaklık katsayısı (NTCR) özellikleri gösterebilir. Bileşiğin polikristal formları pozitif sıcaklık katsayısı gösterir. Bu nedenle kendinden regüleli elektrikli ısıtma sistemleri ve termistörlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Baryum titanat kapsamlı çalışılan en önemli ferro elektrik malzemelerden biridir. BT'den nanolif, nanotüp ve nanoşerit gibi tek boyutlu (1D) nano malzemeler geliştirilebilir. Bu özellikleri ve nano cihazlardaki potansiyel uygulama alanları sebebiyle dikkat çekmektedir (Zhuang vd., 2014).

Genel olarak dielektrik seramik malzeme olarak, mikrofonlarda ve transdüserlerde piezoelektrik malzeme olarak kullanılabilir. Ferroelektrik ve piroelektrik özellikleri, termal kameralarda sensörleri üretmek için kullanılır.

Doğrusal olmayan optik cihazlarda ve malzeme elemanlarının aynı anda yük taşıyıp depolamaları gereken çok işlevli yapısal kapasitörlerde kullanılmaktadır (Çelen ve Ulçay, 2018).

2.7. Baryum Titanatın Silanlanması

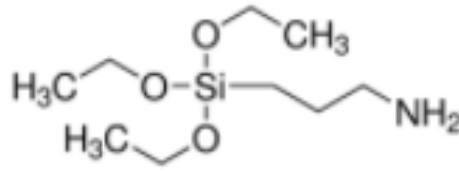
Silan, inorganik dolgu maddesi ile organik polimer matrisinin ara yüzü arasında moleküler bir köprüye benzer birleştirici rol oynar (Elshereksi, 2017). Ara yüzey bağlanması, polimer matrisi ve dolgu maddeleri için önemlidir; bu etkileşim, partikül takviyeli sistemlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Silan, dolgu maddelerinin matris boyunca dağılımını artırmak, aglomerasyonunu önlemek, ara yüzey uyumunu güçlendirmek amacı ile kullanılır (Bose ve Mahanwar, 2005).

Bir kompozitin özellikleri sadece bileşimi tarafından belirlenmez, aynı zamanda mikro yapısının tekdüzeliğinden de önemli ölçüde etkilenmektedir (Dang, 2012). Seramik-polimer süspansiyonlardan hazırlanan kompozitler genellikle homojen olmayan bir mikro yapıya sahiptir. Birleştirme ajanları genellikle ayrı bir yüzey işleme yöntemi ile kompozit süspansiyonların hazırlanmasından önce seramik dolgu maddeleri üzerine kaplanmaktadır. Böylelikle bileşenleri arasında iyi uyumluluğa sahip seramik-polimer kompozitler basit bir işlemle hazırlanabilmektedir. Kompozitler için bir birleştirme maddesinin etkinliği büyük ölçüde, matris ve dolgu maddeleri arasındaki bileşenlerin ara yüzey alanının kimyasal yapısına bağlıdır (Tong, 2018). Silanın yapısının bir ucunda epoksi, fenolik, polyester gibi sentetik reçine molekülleri ile reaksiyona girebilen amino ve vinil gibi aktif bir grup bulunmaktadır. Diğer ucu ise alkoksi (metoksi, etoksi vb. gibi) veya silisyumla bağlantılı klor atomlarıdır. Bu gruplar, camın, minerallerin, inorganik dolgu maddelerinin yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girebilir ve sulu çözelti veya havada su varlığında reaktif silikon alkol üretebilir. Bu nedenle, silan birleştirme ajanı genellikle organik polimerler, silikat dolgu epoksi, fenolik, polyester reçine ve benzerlerinde kullanılır (http-5).

3-Aminopropiltrietoksisilan (APS), şimdiye kadar 40 yıldan fazla bir geçmişe sahip olan, yaygın olarak kullanılan en eski birleştirme maddesidir. Silanlama işleminde yüzeylerin alkoksisilan molekülleri ile işlevselleştirilmesinde kullanılan bir aminosilandır.

Tablo 2.2. 3-Aminopropiltrietoksisilan (APS) özellikleri

3-Aminopropiltrietoksisilan (APS)	
Erime noktası	-70 °C
Kaynama noktası	217 °C
Yoğunluk	0,946 g/ml
pH (20 °C)	11
Hal	Sıvı

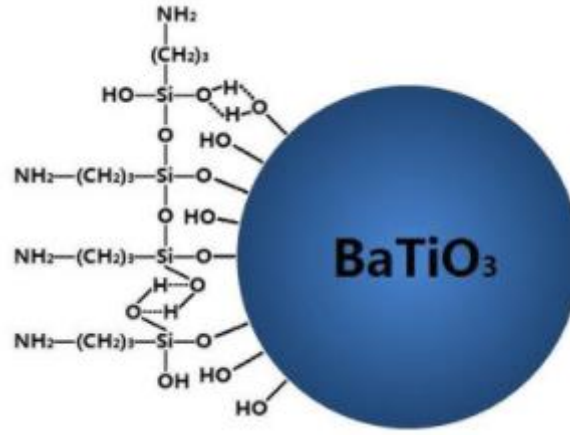


Şekil 2.6. 3-Aminopropiltrietoksisilanın molekül yapısı

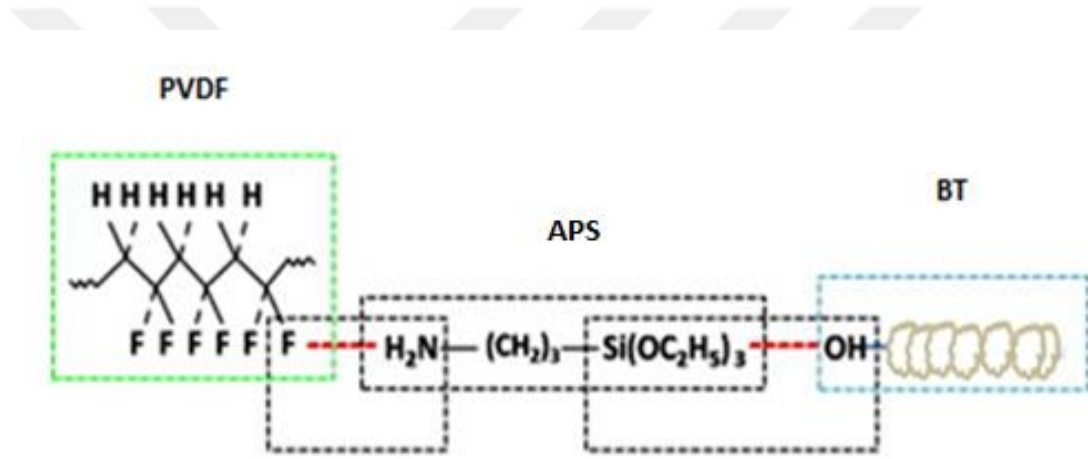
Polimer kompozitlerde matris yüzeyine inorganik katkı maddesinin daha iyi bağlanabilmesi için APS çokça kullanılmaktadır. Bu çalışmada BT, APS ile silanlanarak PVDF matrisine eklenmiştir.

APS'nin hidroksil grubu (–OH), BT yüzeyinin hidroksil grubu (–OH) ile etkileşime girer. Aynı zamanda APS'nin amino grubu (–NH₂), nanokompozitlerin uyumluluğunu iyileştirmek için PVDF'in flor atomu ile etkileşime girmesi beklenir. (Dang, 2006). APS, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi kimyasal bağ yoluyla BT yüzeyine aşılannmıştır. Genel olarak APS'nin bir –OH'ı BT ile kovalent bağ oluşturur ve bu APS molekülündeki diğer –OH grupları ya diğer APS molekülünün –OH'ı ile kondenzasyon reaksiyonu gösterir ya da serbest şekilde kalır. Aynı zamanda BT yüzeyinde ve APS molekülleri arasında hidrojen bağları oluşumu gözlenebilir (Wei, 2013).

Şekil 2.7 ve 2.8'de BT'nin APS ile işlevlendirilmesi ve APS'nin BT ve PVDF ile etki mekanizmaları gösterilmektedir.



Şekil 2.7. APS'nin, BT yüzeyindeki etki mekanizmaları (Tong, 2019)



Şekil 2.8. APS'nin hem dolgu maddeleri hem de matris ile etkileşimi (Tong, 2019)

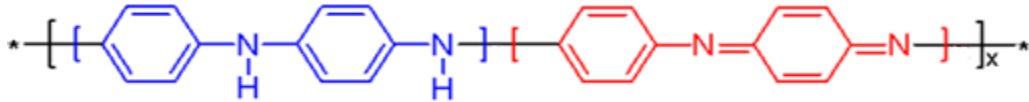
2.8. Polianilin (PANI)

Polianilin (PANI), anilin siyahı olarak da bilinir. Anilin asidik koşullar altında indirgenmiş ve oksitlenmiş tekrar birimlerinden oluşan oksidatif polimerik bir üründür (Yusoff, 2019).

Polimer omurgasında tek bir N-H bağının varlığı, PANI'yi asidik veya alkali bir ortamda kolayca katkılı/katkısız hale getirir. Protonasyon (bir atom, molekül veya iyon proton eklenerek konjuge asidin oluşturulmasıdır) ve deprotonasyon olayı, PANI'nin elektronik iletkenliğinde ve renginde bir değişikliğe yol açmıştır, bu nedenle PANI, özellikle sensör ve endüstriyel uygulamalarda geniş bir uygulama alanına sahiptir. PANI'nin kompozit formu (metal, metal oksit veya karbon esaslı malzemeler ile), korozyon önleyici kaplamalar, enerji depolama ve dönüştürme sistemleri ve gaz

sensörleri dâhil olmak üzere bir dizi uygulamada kullanılır. PANI ayrıca biyoalgılama ve ayarlanabilir elektriksel ve optik uygulamalar için potansiyel bir malzeme olarak geniş çapta kullanılabilir. Bir redoks veya enzimatik reaksiyonda, PANI, elektron transferi için etkili bir araç olarak rol oynar (Yusoff, 2019).

Şekil 2.9’da polianilinin kimyasal yapısı görülmektedir.

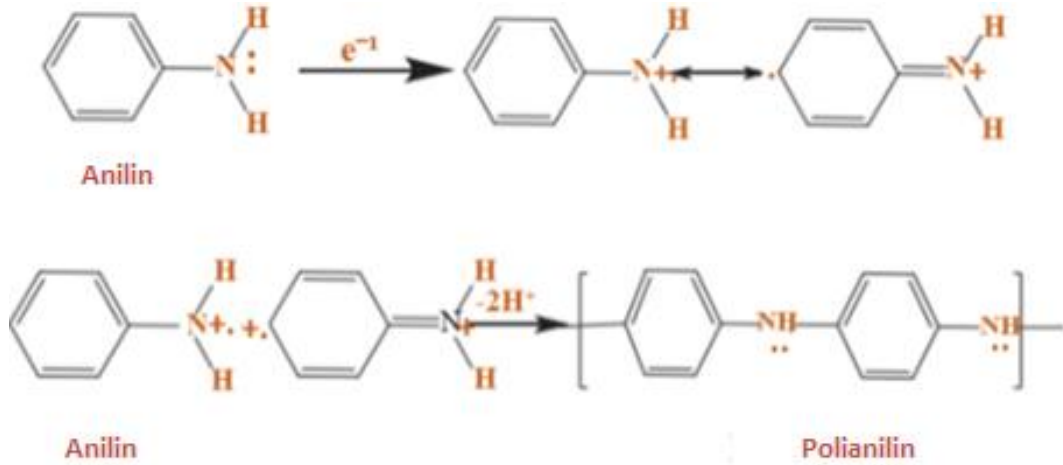


Şekil 2.9. Polianilinin kimyasal yapısı

2.8.1. Polianilin sentezi

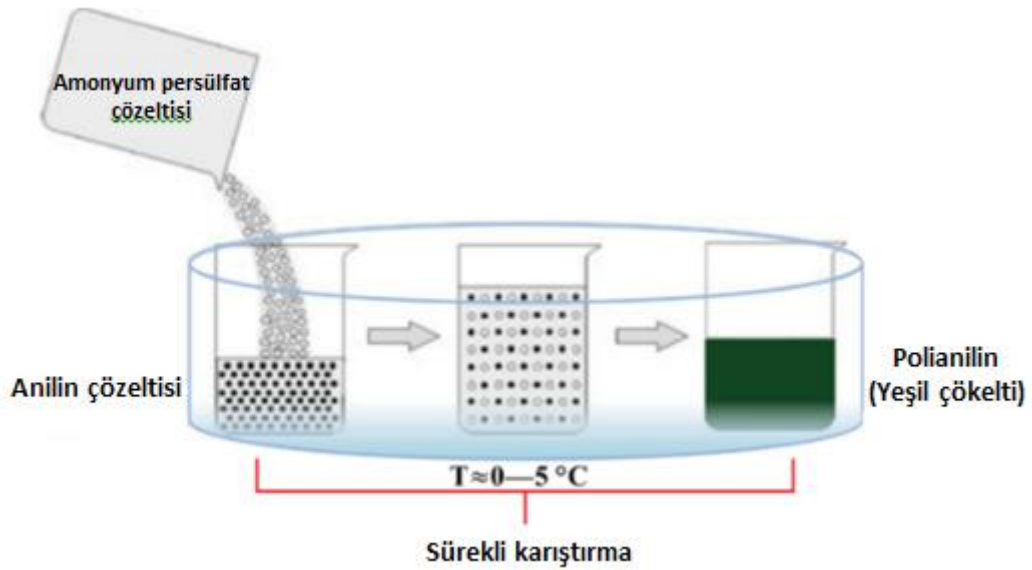
PANI, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Her iki yöntemin de kendine göre avantajları ve dezavantajları vardır (Huang, Humphrey ve MacDiarmid 1986). Örneğin, kimyasal işlem yoluyla PANI, toz halinde ve toplu miktarda sentezlenebilir ancak elektrokimyasal işlemle sentezlenmesi zordur. Bununla birlikte, elektrokimyasal teknikle, özellikle elektronik cihazlarda kullanım amacıyla ince film şeklinde çeşitli iletken substratlar halinde üretilebilir.

Kimyasal sentezde, tipik olarak, anilin monomerleri, asidik ortamda (hidroklorik asit ve sülfürik) amonyum persülfat, hidrojen peroksit, ferrik klorür gibi oksitleyici maddeler tarafından oksitlenir (Şekil 2.10). Genel olarak, PANI'nin emraldin tuzu olarak bilinen formunun kimyasal sentezi, su çözeltisinde oksitleyici ajan (amonyum peroksit) ve anilin monomerleri içeren asit ortamının (hidroklorik asit) kullanımını içerir. Reaksiyon sırasında oksitleyici ajanın işlevi, koordinasyon kompleksi oluşturmadan anilin biriminden bir protonu uzaklaştırmak, ardından anilinin polimerizasyonu gerçekleştirmektir (Onar, 2009).



Şekil 2.10. Polianilin polimerizasyonu (Beygisangchin vd., 2021)

Monomerler, tekrar eden monomer birimlerini birleştirerek redoks işlemi yoluyla ilerler. Oksidan (oksitleyici ajan) varlığında, polimer ürünü, asidik ortamda (pH değeri 3-4'ün altında) bileşen reaktanından (anilin monomeri) daha düşük bir potansiyelde oksidasyona uğrar (Bagherzadeh vd., 2017). Yüksek moleküler ağırlıklı PANI'nin polimerizasyon sırasında reaksiyonun sıcaklığı 0°C'ye düşürülerek elde edilebilmektedir (Şekil 2.11). Genel olarak, kimyasal sentez yöntemlerinde, anilin monomerlerini polimerize etmek için sulu bir elektrolit ortamı gereklidir.



Şekil 2.11. PANI üretim şeması (Rangel-Olivares vd., 2021)

Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken çözelti aşama aşama renklenir ve yeşil-siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi çözünür oligomerlerden dolaydır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır.

Bu çalışmada polianilin eldesi in-situ (yerinde) polimerizasyon yöntemi ile baryum titanat üzerinde bir kabuk oluşturularak gerçekleştirilmiştir.

In-situ polimerizasyon ile polimer nanokompozit hazırlama, polimer zincirinin büyümesi ile eş zamanlı olarak nanopartiküllerin dağıtılması esasına dayanır. Bu yöntemde ilk olarak nanopartikül, monomer veya monomer çözeltisi ile karıştırılır ve sonrasında polimerizasyon ısı veya başlatıcı etkisi ile gerçekleştirilir. Böylece büyüyen polimer zincirleri arasında nanopartiküllerin dağılması sağlanır. In-situ polimerizasyon, tabaka yapılı nanopartiküllerin kullanıldığı nanokompozit yapılarda, polimerizasyonun tabakalar arasında gerçekleşmesi sonucu tabakalar arası mesafelerin artması ve tabakaların oluşan polimer matris içerisinde dağıtılmasını mümkün kılmaktadır. Yani in-situ polimerizasyon, içerisinde nanopartiküllerin moleküler ölçekte dağıldığı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılır (Arslan, 2011).

Ayrıca in-situ polimerizasyon çözelti veya eriyik işleme ile işlenemeyen, çözünmeyen ve termal olarak kararsız polimer kompozitlerin hazırlanması için önemlidir. Son derece etkili ve yüksek düzeyde dispersiyona sahiptir (Zamiri ve Haseeb, 2020). Bununla birlikte, bu hazırlama yönteminin bazı olumsuz yönleri arasında kullanılabilir malzemelerin sınırlı olması, polimerizasyon sürecini yürütmek için kısa bir süre gerekliliği sayılabilir.

2.9. Polimerlerin Kristallenmesi

Polimer malzemelerde kristal yapı ve morfoloji, aynı malzemeden üretilen son ürünün özelliklerini belirlediğinden kristal yapı ve kristallenme mekanizmasının bilinmesi, istenilen özelliklerde ürün elde edilmesi için oldukça önemlidir. Birçok araştırmacı izotermal ve izotermal olmayan şartlarda diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile polimerlerin kristal büyümelerinin kinetik analizi konusunda çalışmıştır (Durmuş, A. 2001, Gong vd., 2018, Jianbin vd., 2020). Örneğin; Jianbin ve arkadaşları, PVDF ve PVDF/PMMA karışımlarının izotermal ve izotermal olmayan kinetik çalışmalarını yapmış ve PVDF'in karışımlarda kristalizasyon yeteneğinin azaldığını görmüştür (Jianbin vd., 2020).

Kristallenme, polimerin optik, mekanik, termal ve kimyasal özelliklerini etkiler. Kristallenme derecesi farklı analitik yöntemlerle tahmin edilebilir ve genellikle "yarı kristal" olarak adlandırılan polimerlerde tipik olarak kristalizasyon %10 ile %80 arasında değişir. Yarı kristal polimerlerin özelliklerini, sadece kristallenme derecesi değil, aynı zamanda moleküler zincirlerin boyutu ve yönü de belirler (Harris, 2011).

Erimiş bir polimer kristallenme sıcaklığının altına soğutulduğunda kristalizasyon dağılmış, ayrı ayrı çekirdeklerin çevresinde başlar ve sferülit adı verilen yapıları oluşturur. Sferülitler küresel yapılardır. Boyutları 1 mikrondan birkaç mm'ye kadar değişebilen kürecikler herhangi bir dış etki olmaksızın, stabil ve kendiliğinden kristalizasyon ile elde edilir. Sferülitlerin büyümesi uygun şartlarda sınırları diğer bir sferülitte denk gelene kadar devam eder. Kristalizasyon tamamlandığında uçlardaki zincirler iki farklı sferülit arasında bağlantı sağlayabilir. Bu kürelerin büyüme hızı; molekülünün geometrisine, büyüklüğüne, amorf eriyikteki polimer zincirlerinin hareketliliğine, polimer molekülün enerjisine bağlıdır (Gümüş, 2014).

Kristallenebilir bir polimerik sistem için, kristallenme birbirini takip eden iki basamaktan meydana gelir. Birincisi homojen veya heterojen çekirdeklenme basamağı ardından artan kristallenme süresi ile kristallerin büyüme basamağı izler. Bu aşamalarda çekirdeklenme; polimerin yapısını ve faz geçişini kontrol edebilen anahtar parametredir (Piorkowska ve Rutledge, 2013). Çekirdeklenme ajanları, üzerinde eriyiğin kristallendiği bir yüzey sağlayarak ikincil çekirdeklenmeye yardımcı olur. Kristallenme sırasında ya kristallenme kinetiğini, kristal boyutunu ya da kristal fazını etkilerler (Wu vd., 2012).

Bu nedenle, çekirdeklenme ajanlarının etkinliği, yüzey alanındaki artışa ve heterojen çekirdeklenme sürecini geliştirmek için gereken çekirdeklenme bariyerindeki azalmaya bağlıdır. Kristallenme sürerken zamanla büyümenin geometrik yapısı değişir. Kristallenme çalışmalarında bu geometrik değişimin kinetiği hesaplanmaya çalışılır. Bu çalışmalar izotermal olmayan (sabit hızda) veya izotermal (sabit sıcaklıkta) olarak gerçekleştirilebilir.

DSC, polimerlerin çekirdeklenme ve kristal büyümesi esnasında meydana gelen ısı ve entalpi değişimleri ile ilgili bilgi vermektedir.

2.10. Kristalizasyon Kinetiği

Kristallenme termodinamiğinin sonucu olan, polimer kristal yapısındaki ve davranışındaki birçok değişim göz önüne alındığında, mümkün olduğu kadar çok termodinamik değişkeni kontrol etmek önemlidir. Bu amaçla çeşitli parametreler sabit tutularak DSC çalışmalarıyla beraber iki farklı tipte kinetik inceleme mevcuttur: izotermal ve izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği incelemesi.

2.10.1. İzotermal kristalizasyon kinetiği

Bir izotermal kristalizasyon çalışmasında, sabit sıcaklıkta numune ve referans malzemenin zamana bağlı değişen fiziksel özellikleri temel alınır. Polimer numunesi önce hızlı bir ön ısıtma ile erime sıcaklığının üzerine ısıtılır ve yapıda hali hazırda bulunan kristalleri tamamen eritmek için bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Daha sonra numune, genellikle erime sıcaklığı ile camsı geçiş sıcaklığı arasında istenen sıcaklığa hızla soğutulur. Numune bu sıcaklık altında kristallenmeye bırakılır ve bu kristalizasyon işlemi sırasında üretilen ısı DSC cihazı tarafından kaydedilir. Kristallenme işlemi bitene ve ısı akış sinyali baseline çizgisine ulaşıncaya ölçüm sonlandırılır (Çelikkalek, 2009; Kang ve Ye, 2011).

İzotermal kristalizasyon deneyi birçok sıcaklıkta gerçekleştirilir ve sonuç eğrileri, reaksiyon sırası ve aktivasyon enerjisi gibi kinetik parametreleri elde etmek için yazılım tarafından işlenir.

İzotermal kristalizasyon verileri, numune özelliklerine çok duyarlıdır. Ortalama molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı, çekirdekleştirici ajanın türü ve derişimi, plastikleştiricilerin varlığı gibi birçok faktörden etkilenebilir (Kang ve Ye, 2011).

2.10.2. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği

İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmalarında, diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC) ısıtma hızı çoğunlukla işlem süresince sabit tutulur ve bu şekilde tepkime hız sabiti, sıcaklık gibi zamanla değişir. Böylece proses izotermal olmayan koşullar adını alır (Hocaoğlu, 2015).

İzotermal olmayan yöntemler, hiperbolik sıcaklık programları kullanılmasına rağmen, genellikle sabit bir hızda, taranırken numunenin yanıtını kaydeder. Polimerler söz konusu olduğunda, numune morfolojisi ve yapısı, bir izotermal deneyin ön ısıtma

aşaması sırasında değişebilir. Yapıdaki bu değişiklikler çoğunlukla kontrolsüzdür ve izotermal eğrinin analizini büyük ölçüde karmaşıktırır. Bu sebeple izotermal olmayan analiz tercih sebebi olabilmektedir.

Aynı zamanda izotermal olmayan analiz, deneyleri hızlı ve sonuçların yorumlanması daha kolaydır. Reaksiyon süreci geniş bir sıcaklık aralığında takip edilebilir. Tek bir deneyde birkaç reaksiyon adımı gözlemlenebilir. Birçok veri değerlendirme yöntemi mevcuttur; Avrami, Ozawa, Avrami-Jezionry vb. (Hatakeyama ve Quinn, 1999).

DSC cihazı ile elde edilen veriler kullanılarak çalışmanın ikinci kısmında farklı modelleme yöntemleri ile numunelerin kinetik davranışları incelenmiştir.

2.10.2.1. Avrami-Jeziorny modeli

Polimerlerin kristallenme kinetiği üzerine yapılan araştırmalarda sabit sıcaklıkta (izotermal) veya sabit hızda soğutma (izotermal olmayan) şartları için birçok matematiksel model geliştirilmiştir.

Bu çalışmada, PVDF ve kompozitlerinin izotermal olmayan şartlarda ve farklı soğutma hızlarıyla kristallenme kinetiği incelenmiştir. Avrami modeli izotermal olmayan şartlarda da yarıkristalin polimerler için kullanılmaktadır. İzotermal olmayan kristalizasyon polimerlerde iki adımda gerçekleşmektedir. Birinci adım soğutmaya bağlı çekirdeklenmenin gerçekleşmesi ikinci adım ise çekirdeklerin büyümesidir.

Denklem 2.1’de Avrami eşitliği verilmiştir.

$$X_t = 1 - \exp (Z_t^n) \quad (2.1)$$

Denklemde; X_t , t zamanına bağlı relatif (bağıl) kristallenmeyi, Z çekirdeklenme ve büyüme hızı hakkında bilgi veren kristallenme hız sabitini, t kristallenme zamanını, n ise çekirdeklenme türü ve oluşan kristallerin morfolojisi hakkında bilgi veren Avrami sabitini ifade etmektedir.

Xie ve Gao’ya göre Avrami sabiti (n) değerleri şu şekilde yorumlanmaktadır:

Yüzeyden iç kısımlara doğru (Andersson vd., 1988);

n=1; yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyümeye,

$n=2$; hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme,

$n=3$; hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyüme,

$n=4$; hacimsel çekirdeklenme ve üç boyutta büyüme karşılık gelir.

Avrami denklemi gerekli matematiksel türetmeler yapıldıktan sonra Z ve n değerlerini bulmak amacıyla Denklem 2.2'deki gibi doğrusal bir denkleme çevrilebilir.

$$\ln(-\ln(1 - X_t)) = \ln Z + n \cdot \ln t \quad (2.2)$$

Denklem 2.2 kullanılarak $\ln(-\ln(1-X_t))$ 'ye karşı $\ln t$ grafiğe aktarıldığında grafiğin eğimi n değerini kayma noktası ise Z değerini vermektedir. Avrami eğrilerinden elde edilen, Z değeri aslında izotermal kristalizasyon kinetiği için geçerlidir. Jeziorny (Jeziorny, 1978); izotermal olmayan kristalizasyon prosesinde sıcaklık değişimini de dahil ederek Avrami eşitliğini yeniden düzenlemiştir.

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z}{\beta} \quad (2.3)$$

Jeziorny tarafından modifiye edilen Avrami denkleminde Z_c sabiti Z sabitinin bir fonksiyonudur ve Z_c kristalin büyüme hızı hakkında bilgi vermektedir. Bu denklemde; Z Avrami hız sabitini, β soğutma hızını Z_c ise Jeziorny hız sabitini ifade etmektedir. Sabit soğutma hızında kristallenme davranışlarının incelenmesi için Jeziorny tarafından modifiye edilmiş Avrami denkleminin (Avrami Jeziorny modeli) kullanımı en yaygın yöntemlerindendir.

2.10.2.2. Ozawa modeli

İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini incelemek amacıyla Avrami'den başka Ozawa modeli de kullanılmaktadır. Avrami yönteminde sıcaklık ve soğutma hızı değişimleri ihmal edilmiştir. Ancak sıcaklık değişimleri, özellikle de soğutma hızı kristalizasyon oluşumunu etkilemektedir. Ozawa, belirli hızda soğutulan bir polimerin kristallenmesini, çok küçük izotermal kristallenme adımlarının birleşimi olarak kabul etmiştir. Ozawa, Avrami denklemine soğutma hızını ekleyerek yeniden düzenlemiştir:

$$\ln(-\ln(1 - X_t)) = \ln K(T) - m \cdot \ln \beta \quad (2.4)$$

Ozawa denkleminde; m Ozawa sabiti, K(T) Ozawa hız sabitidir. Bu denklemden yararlanarak elde edilen $\ln(-\ln(1-X_t))$ 'ye karşı $\ln \beta$ grafiğinden, K(T) ve m değerleri elde edilebilir. Fakat Avrami modelinin geçerli olabilmesi için elde edilen eğrilerin lineer olması gerekmektedir (Li vd., 2007). Eğer doğrular lineer ise eğiminden m değeri, kayma noktasından ise K(T) sabiti bulunabilir.

2.10.2.3. Birleştirilmiş Avrami&Ozawa modeli (Liu-Mo)

Liu ve arkadaşları kristallenme kinetiğine matematiksel olarak farklı bir yaklaşım getirmişlerdir (Liu vd., 1997). Avrami ve Ozawa modellerini birleştirerek, belirlenmiş bir kristallenme derecesinde izotermal olmayan kristalizasyon süreci ile ilgili yeni bir model önermişlerdir.

$$\ln Z + n \cdot \ln t = \ln K(T) - m \cdot \ln \beta \quad (2.5)$$

$$\ln \beta = \ln F(T) - \alpha \cdot \ln t \quad (2.6)$$

Denklemdaki F(T), sistem belirli bir kristallenme derecesinde olduğunda birim kristallenme zamanında seçilmiş soğutma hızları oranını ifade eder. “α” ise Avrami (n) ve Ozawa (m) kinetik sabitlerin oranıdır ($\alpha = n/m$).

Birleştirilmiş Avrami-Ozawa metodunda; F(T)'nin küçük değerlerde olması birim zamanda bilinen bir kristallenme değerine ulaşmak için düşük soğutma hızları, yüksek olması durumunda daha yüksek soğutma hızlarına gereksinim olduğu anlamına gelmektedir (Yarıcı, 2017).

2.10.2.4. Dobrev ve Gutzow kinetik modelleri

Polimerlerin çekirdeklenme ajanlarının aktivitesini ölçmek amacıyla Dobrev ve Gutzow kinetik modeller geliştirmiştir.

$$\varphi = \frac{B^*}{B} \quad (2.7)$$

Burada, φ çekirdeklenme aktivitesi, B^* ve B ise sırasıyla heterojen kristalizasyon ve homojen kristalizasyon ortam parametreleridir. B parametresi aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\ln\beta = C - \frac{B}{(\Delta T_c)^2} \quad (2.8)$$

Denklemden C sabit değer, $\Delta T_c = T_m - T_c$, β soğutma hızıdır. T_m , erime sıcaklığı; T_c , kristallenme sıcaklığını ifade etmektedir. Bu denklem kullanılarak; $\ln\beta$ 'ya karşı $1/\Delta T_c^2$ grafiği çizildiğinde eğimden saf malzemeler için B , bu malzemelerin kompozitleri için ise B^* parametreleri bulunabilir. Elde edilen değerler Denklem (2.7).’de yerine konularak, çekirdeklenme aktivitesi (φ) değerleri bulunur. Bu yöntemle göre, φ değeri sıfıra ne denli yakın ise katkı maddelerinin çekirdeklenme aktivitesi o kadar yüksek demektir. Diğer taraftan φ , 1 değerine ne kadar yakın ise çekirdeklenme aktivitesi o kadar düşük demektir (Yarıcı, 2017).

2.10.2.5. Aktivasyon enerjisi

Kristalizasyon proseslerinde aktivasyon enerjisini hesaplamak için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bu çalışmada kristalizasyonun aktivasyon enerjisini hesaplamak için Kissinger (Kissinger, 1956) (Eşitlik 2.9) ve Takhor (Takhor, 1971) (Eşitlik 2.10) metodları kullanılmıştır. Bu metodlar kristalizasyon pik sıcaklığı ve soğutma hızları arasındaki ilişkiye dayanmaktadır.

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (2.9)$$

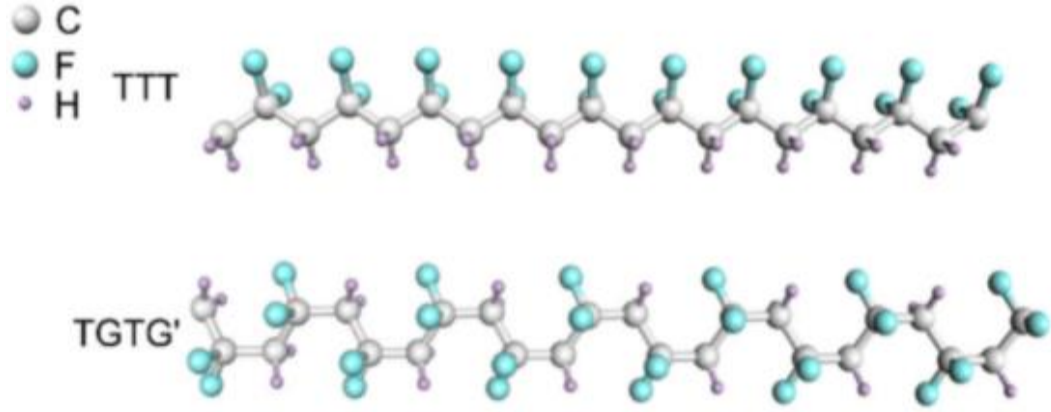
$$\frac{d(\ln\beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (2.10)$$

Denklemlerde, R gaz sabiti, T_p pik sıcaklığı, β soğutma hızı ve ΔE aktivasyon enerjisidir. Takhor matematiksel yaklaşımında, $1/T_p$ 'ye karşı $\ln\beta$ grafik edildiğinde elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta E/R$ değerleri elde edilir. Kissinger matematiksel yaklaşımında ise $1/T_p$ 'ye karşı $\ln(\beta/T_p^2)$ grafiğin eğiminden $-\Delta E/R$ değerleri elde edilmektedir. Numunenin kristalizasyon yeteneğinin bir göstergesi olan aktivasyon enerjisi düşük ise kristalizasyona eğilim yüksek demektir (Ge vd., 2010).

2.10.3. PVDF'in kristalizasyonu

PVDF, amorf faz ile birlikte kristal faza sahip lineer yarı kristal bir polimerdir. Polimerin tek bağının iç rotasyonu, moleküler omurganın yapıları ile grupların uzaysal düzenlemeleri arasındaki farklılığa neden olmaktadır (Xie vd., 2021). Bu nedenle, PVDF moleküler zinciri farklı konformasyonlar sergiler ve çoklu faz yapılarına sahiptir. Şimdiye kadar keşfedilen beş PVDF faz yapısı vardır, α fazı, β fazı, γ fazı, δ fazı ve ε fazı (Lovinger, 1982).

α fazı ve δ fazının molekül zincir yapısı ve kafes sabiti benzerdir ve her ikisi de sarmal konformasyondadır (TGTG'). TGTG' konformasyonu polardır, ancak dipollerin moleküler eksene eğimi nedeniyle, zincirin daha küçük bir polaritesine yol açan zincire hem dik hem de paralel net moment bileşenlerine sahiptir. Bununla birlikte, α fazı ve δ fazı arasında moleküler zincirlerin düzenlenmesinde bir fark vardır. α fazındaki birim hücredeki iki moleküler zincir antiparalel bir şekilde istiflenir, dipol momentleri çoğunlukla birbirini iptal eder, böylece net dipol moment kalmaz. δ fazı için, birim hücredeki iki moleküler zincir yukarı-aşağı bir düzende düzenlenirken, moleküler zincirlerin dipol momentleri paraleldir ve belirgin bir net dipol momenti gösterir. β fazında, moleküler zincir bir düzlem zikzak all-trans konformasyonundadır (TTT); moleküler zincirdeki $-CF_2-$ grubu ve $-CH_2-$ grubu birer tarafa bakar ve dipol momentleri paralel ve c eksenine dik olarak düzenlenir, bu konformasyon en yüksek polar konformasyondur (Hasegawa vd., 1972).



Şekil 2.12. α fazında all-trans konformasyon (TTT) ve β fazında zikzak konformasyon (TGTG') (Xie vd., 2021)

Birçok uygulama bu polar fazın özelliklerinden yararlanır. Ne yazık ki, olağan eriyik ve çözelti işleme teknikleri, termodinamik olarak tercih edilen polar olmayan α -fazı (trans-gauche (sarmal) konformasyon (TGTG')) ile sonuçlanır (Gregorio ve Cestari, 1994). Bu nedenle, polar β -fazını elde etmek ve polar olmayan α -fazını bastırmak amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir: film döküm ile polar çözücülerin kullanımı, dış elektrik alanı, ısıtma işlemi vs.

Son yıllarda, PVDF matrisine nano katkıların eklenmesi ve kompozit oluşturulması, basitliği ve işlevselliği sebebi ile çok ilgi görmektedir. Daha da önemlisi, nano katkıların eklenmesi PVDF'in özelliklerini geliştirmesi bu konuya ilgiyi arttırmaktadır.

Özel olarak, BT seramik dolgu, nanokil, ferrit nanoparçacıkları, hidratlı tuz, karbon nanotüpler veya grafen ekleyerek PVDF'in β -fazını çekirdeklendirmek için bazı yöntemler önerilmektedir. β -fazının yeterli bir şekilde geliştirilmesini sağlamak için yüksek derişimde katkı maddeleri eklenmektedir. Ancak bu yöntem dolgu maddelerinin aglomerasiyonuna yol açabilmekte ve özellikle esneklik olmak üzere PVDF'in mekanik özelliklerini olumsuz bir şekilde etkileyebilmektedir.

2.11. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

2.11.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), bir tür titreşim spektroskopisidir. Matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen kimyasal analitik yöntemidir.

FTIR malzeme karakterizasyonu için çok sık kullanılmaktadır. Analiz süresinin kısa olması, elde edilen detaylı bilgiler bu yöntemi oldukça avantajlı kılmaktadır (Skoog, Holler ve Nieman, 1988).

Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. Organik madde spektrumlarının özellikle de 2000 cm^{-1} den sonra gelen kısmı daha ayrıntılıdır. Bu bölgeye parmak izi bölgesi denir. Böylece madde hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edilmektedir (Gündüz, 2001).

FTIR analizi, polimerlerin bağ konformasyonunda, saflığı ve miktarını belirleme gibi geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Kane, 2009). Katı, sıvı ve gaz numuneleri analiz edebilmektedir. FTIR analizinde katı örnekler için üç farklı hazırlama tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden ilkinde örnek KBr nemi giderilerek ince disk haline getirilmektedir. İkinci teknikte KBr kullanılmaksızın örneğin kendisi ince bir film haline getirilmektedir. Üçüncü yöntem olan solüsyon tekniğinde ise örnek bir çözücü içerisinde çözülerek analize hazırlanmaktadır. İnce film veya disk tekniğinde film formuna getirilmiş maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılmaktadır (Büyüksırt ve Kuleaşan, 2014).

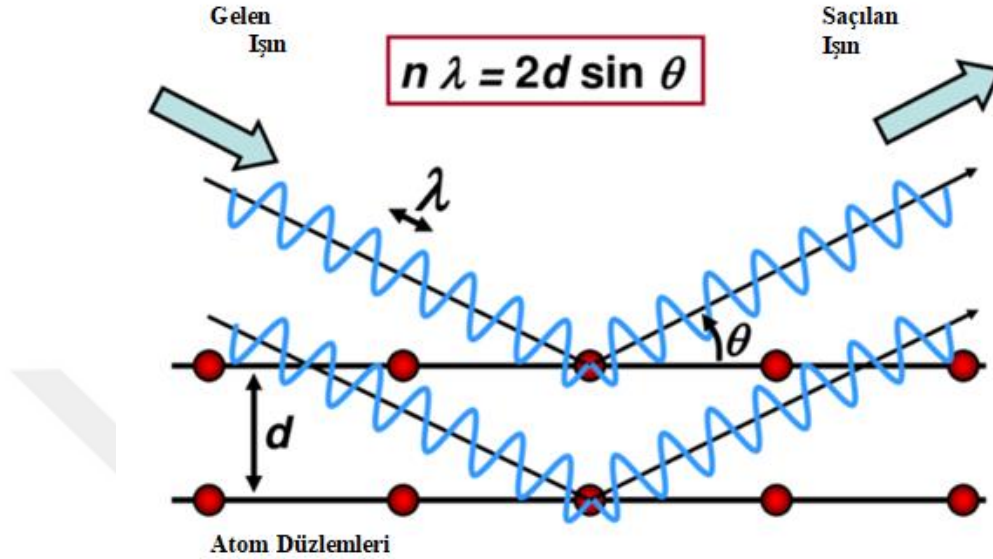
2.11.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Spektroskopik yöntemlerden bir diğeri olan XRD'nin temel prensibi X-ışınları (Bragg yasası) kırınımıdır. Yapay X-ışını üreten tüpe sahip cihaz elektromanyetik dalga ile aynı dalga boyuna sahip olacak şekilde saçılım gösterir. X-ışınının doğru bir açıyla kırılması ve saçılması için pürüzsüz bir yüzeye sahip olması gereken numuneye X-ışını gönderilir. Numuneye çarpan X-ışını, farklı açı (α , β , γ) ve şiddetlerde yansır. Böylelikle X-ışınları, analiz edilen maddenin içeriğinde gözlenen mineralojik ve elementel bileşimi tespit eder. Polimorfizm ve görelî kristallik genellikle işleme yöntemlerini ve sorun giderme hatalarını gösterir. Difraktometre, daha gelişmiş yapısal araştırmalar için polimer lifleri ve filmleri analiz etmek üzere yapılandırılabilir (Torres Heredia, 2011).

X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır.

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

n kırınım sayısı, λ dalga boyunu, θ gelen ışını yüzey ile yaptığı açı ve d düzlemler arası mesafeyi ifade etmektedir (Torres Heredia, 2011).

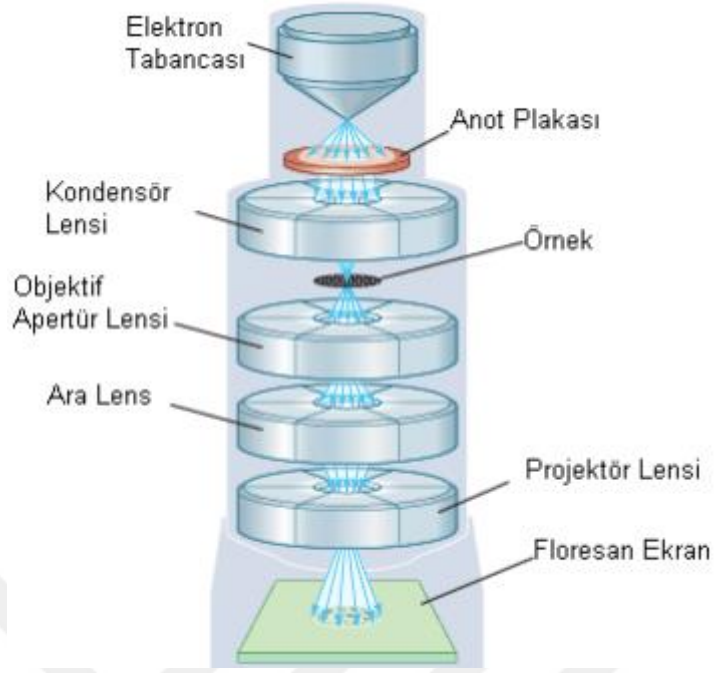


Şekil 2.13. XRD ışını kırınımı prensibi (Nasir vd., 2019)

2.11.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), malzemelerin mikro kimyasal incelenmesi ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılır. Yüksek ayırma gücü, aynı anda kırınım ve görüntü elde etme gibi önemli özelliklere sahiptir. Optik mikroskop ile benzer temel ilke çalışır ancak ışık yerine elektronlar kullanılmaktadır. Optik mikroskopta görebildiklerimiz ışığın dalga boyu ile sınırlıdır. Aynı şekilde geçirimli elektron mikroskobunda da görüntü elektronun dalga boyu ile sınırlıdır. Birkaç angstrom (10^{-10} m) ya da nanometre ölçeğindeki malzemeleri bu mikroskop ile incelemek mümkündür.

Geçirimli elektron mikroskobu ile malzemenin büyütülmüş bir görüntüsünü elde etmek için o malzemenin üzerinden bir elektron demetinin geçirilmesi gerekir (http-4). Numuneden doğrudan geçen kırınım uğramamış ışınları ve numunenin belirli düzlemlerinden Bragg şartlarına uygun açılarda kırınım uğramış ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır.

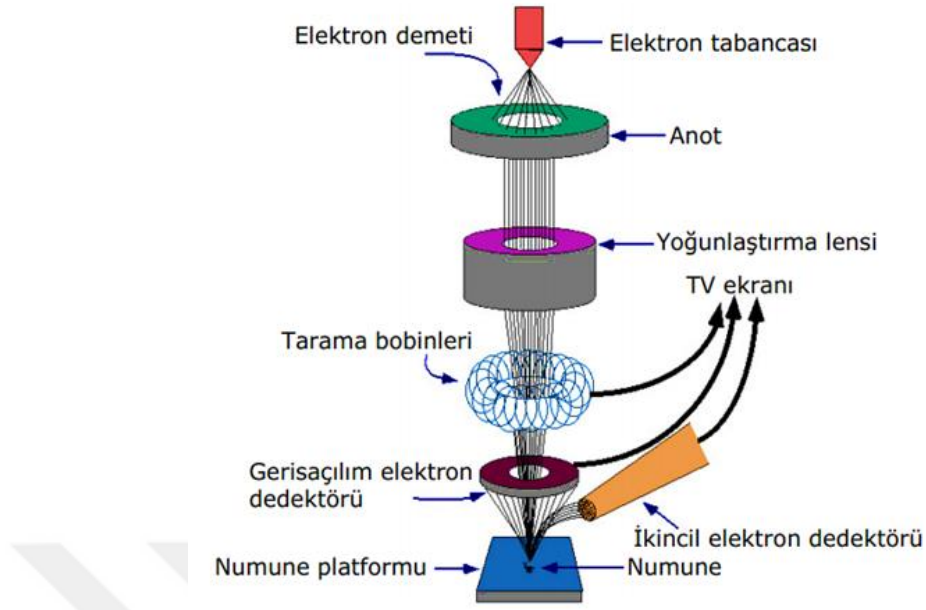


Şekil 2.14. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) şematik gösterimi (Bradbury vd., 2019)

2.11.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması, taratma sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması, bu bilgilerin sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

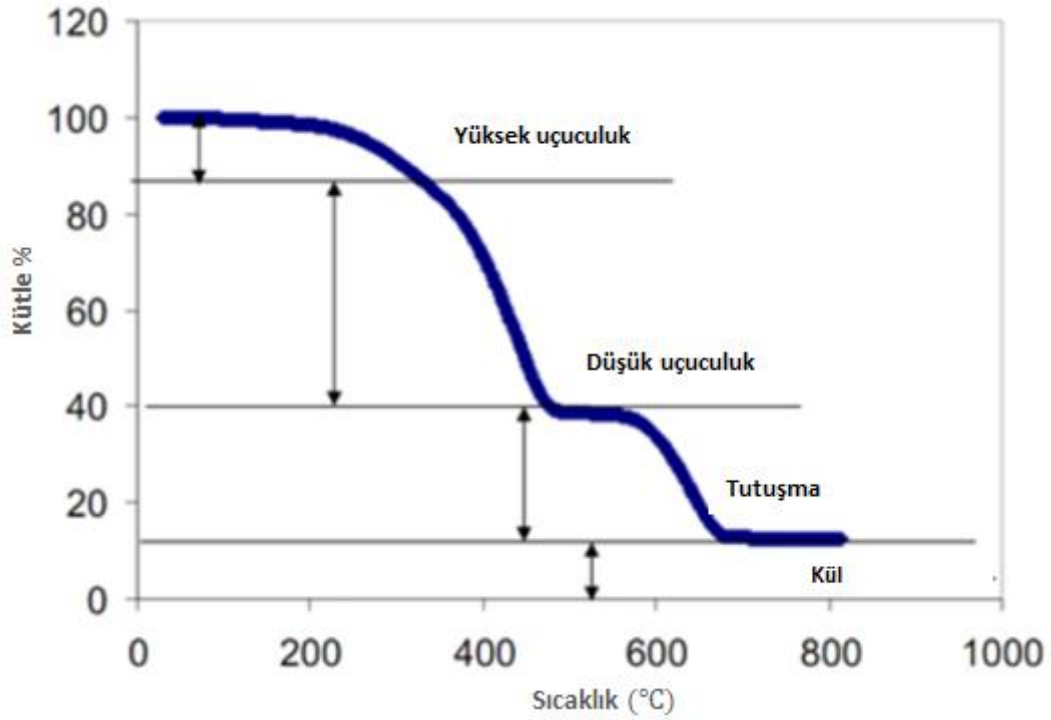
Taramalı elektron mikroskobunun optik kolonunda; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, demeti toplamakta ve yönlendirmekte kullanılan kondenser ve objektif mercekleri, demet çapını sınırlamakta kullanılan apertürler, numune yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinleri vardır. Optik kolon alttan numune ocağına açılır. Burada üç boyutta hareket edebilen numune kızıağı, demet-numune etkileşimi sonucu oluşan değişik sinyallere duyarlı algılayıcılar bulunur. Mikroskobun elektronik donanımı ise flaman akımı, mercek akımı ve uyarma gerilimini kararlı tutarken, algıcılardan gelen sinyalleri işleyerek numunenin değişik özelliklerini yansıtan görüntüler oluşturur (Özkan ve Yörücü, 1986).



Şekil 2.15. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi (Walock, 2012)

2.11.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, belirli aralıklarla arttırılan sıcaklık ile analiz edilecek malzemenin kütlesinde meydana gelen değişimi ölçmektedir. Kütlede meydana gelen değişim sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmektedir ve sıcaklık-kütle değişim eğrileri termogram olarak adlandırılmaktadır. Termogramlar, polimerlerin bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bununla birlikte, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, polimerlerin tanınmalarında da kullanılabilir.



Şekil 2.16. Tipik bir polimer TGA eğrisi (http-6)

Polimerler ve kauçuklar için TGA termal bozunma termogramı genellikle 4 adım için benzer kalıpları takip eder:

- Yüksek uçuculukta ilk ağırlık kaybı aşaması, polimerden plastikleştiricilerin ve nem kaybindan kaynaklanmaktadır.
- Düşük uçuculukta ikinci adım ağırlık kaybı, artık polimerin bozulmasından kaynaklanmaktadır.
- Üçüncü aşamada ağırlık kaybı, polimer parçalanmasından kalan karbon gibi bileşiklerin yanması veya karbon siyahı dolgu maddesinin yanması nedeniyle meydana gelir.
- Kalıntı değeri, malzemede bulunan inorganik dolgu malzemeleri nedeniyle kalan küldür (http-7).

2.11.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

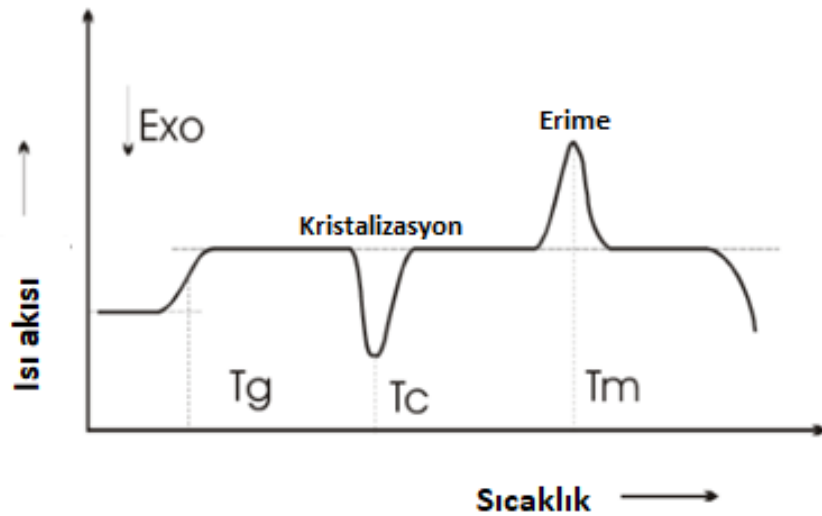
DSC, ASTM E473 standardına göre, numune madde ve referanstaki ısı akış hızının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Örnek kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulmaktadır ve örnek üzerinden kantitatif kalorimetrik bilgileri elde edilebilmektedir.

Cihazın temel prensibi bilinen bir kütlede numunenin ısıtılırken veya soğutulurken ısı kapasitesi (C_p) değerindeki ve ısı akışındaki değişimleri incelemektir. Bu veriler ile birlikte maddenin erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c), camı geçiş sıcaklığı (T_g) gibi değerleri de tespit edilebilmektedir. Ayrıca polimer malzemelerin kristallenme dereceleri de hesaplanabilmektedir (Ljungberg ve Wesslén, 2005).

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f \cdot w} \cdot 100 \quad (2.12)$$

Denklemden $\%X_c$ hesabı yapılırken, X_c , kristallenme derecesi, ΔH_m değeri numunenin erime entalpisi, ΔH_f 100% kristal polimerin entalpisidir.

Şekil 2.17’de DSC’den elde edilen örnek bir termogram gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Örnek bir DSC termogramı (Montenegro, 2003)

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Bu çalışmada PVDF ve kompozitlerinin karakterizasyon ve kristalizasyon kinetiği üzerine çalışılmıştır. Bu amaçla literatür araştırması yapılarak benzer örnekler aşağıda verilmiştir.

1994 yılında Gregorio ve Cestari, dimetilasetamid (DMA) çözeltisinden PVDF'nin α , β ve γ fazlarının kristalizasyonu üzerine sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Bu üç fazın kristallik içeriğindeki çeşitlilik, kızılötesi spektroskopi, diferansiyel taramalı kalorimetri ve X-ışını kırınım teknikleri kullanılarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde etmişlerdir. Her fazın kristallenme hızının sıcaklığa bağlı olduğunu ve bu fazların kristallenmesi ve birbirine dönüşümü hakkında sonuçlar sunmuşlardır (Gregorio ve Cestari, 1994).

2013 yılında Tsuboi ve arkadaşları tarafından, farklı oranlarda çinko fenilfosfonat (ZPP) içeren poliviniliden florür (PVDF) kompozitleri bir yoğurucuda karıştırılarak hazırlanmıştır. Kompozitlerin kristallenme davranışı polarize optik mikroskopi (POM), diferansiyel taramalı kalorimetri ve geniş açılı X-ışını kırınımı (WAXD) ile araştırılmıştır. POM gözlemleri doğrudan PVDF kristalinin çekirdeklenmesinin, ZPP eklenerek desteklendiğini göstermiştir. DSC ölçümlerinden elde edilen veriler ayrıca kompozitlerin kristallenme sıcaklığının saf PVDF'ten daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, ZPP'nin PVDF için iyi bir çekirdekleştirici ajan olarak hareket ettiğini göstermiştir. İzotermal olmayan kristallenme davranışı, Avrami-Jeziorny modeli ile incelenmiş, sonuçların POM gözlemleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. WAXD analizi, PVDF kristal yapısının ZPP ilavesinden etkilendiğini göstermiştir. Bu sonuçlar, bir çekirdekleştirici ajan olarak ZPP'nin PVDF'in kristallenme hızını ve sıcaklığını arttırdığını kanıtlamıştır (Tsuboi, Katayama, Itoh. 2013).

2015 yılında Sánchez ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PVDF/BT kompozitlerinde PVDF'in kristallenme ve erime süreci üzerine çalışmışlardır. Hazırladıkları kompozitlerin morfoloji ve yapılarını incelemişlerdir. Çalışmada soğutma hızı ve BT miktarı değişkenlerinin PVDF yapısı ve kristalizasyon süreci üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha yavaş bir kristallenme, makromoleküler zincirler için daha fazla difüzyon süresi ile açıklanarak, kristallerin büyümesini ve dolayısıyla boyut açısından homojenliğini destekleyen dar bir erime sıcaklığı dağılımı göstermektedir. Bununla birlikte, BT parçacıklarının eklenmesi heterojen çekirdeklenmeyi ve büyümeyi

teşvik etmiştir ve bu durum erime sıcaklıklarının daha geniş dağılımını sağlayan daha geniş ve hatta çok modlu kristal boyutları dağılımı ile daha hızlı kristallenme sürecine yol açmaktadır. Son olarak, çekirdeklenme ve kristal büyümesine dayalı bir mekanizma düşünülmüştür (Sánchez, Redondo, González-Benito, 2015).

2015 yılında Jia ve arkadaşları, yarı kristal bir polimer olan PVDF'in mükemmel elektoraktif özellikler gösteren β fazını arttırmak amacıyla polidopamin (Pdp) ile kaplanmış BT nano parçacıklarını ekleyerek, çözelti döküm yöntemi ile PVDF kompozitler elde etmişlerdir. Sonuç olarak PVDF'in β fazı önemli ölçüde artarak, Pdp katmanının, çözelti içinde BT dağılıbilirliğini göstermiştir. Ayrıca, PVDF ile BT-Pdp nanoparçacıklarının yüzeyi arasındaki ara yüzey etkileşiminin arttığı, PVDF üzerindeki CF_2 gruplarının, Pdp parçasının aromatik halkasının elektron bakımından zengin düzlemi ile etkileşime girdiği görülmüştür. Bu etkileşim, kristalizasyon aktivasyon enerjisinin artmasına yol açmıştır (Jia vd., 2015).

2015 yılında Biswas ve arkadaşları tarafından PANI/PVDF karışımlarında çekirdeklenme, faz geçişi ve dinamik eriyik kristallenme kinetiği arasındaki ilişki, farklı bileşimlerde polianilin (PANI)/poli(viniliden florür) (PVDF) karışımları hazırlanarak incelenmiştir. PVDF üzerindeki farklı miktarlardaki PANI için FTIR, TGA, DSC analizleri yapılmıştır. PANI'nin kristal yapı, faz geçişi ve dinamik eriyik kristallenme kinetiği üzerindeki etkisi incelenmiştir. PVDF ve farklı PANI/PVDF karışımlarının yapısal, morfolojik ve izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği araştırmalarına dayanan sonuçlar ve analizler, karışımların izotermal olmayan kristalizasyon sürecinde PVDF makromoleküllerinin çekirdeklenmesinin ve faz geçişinin önemli ölçüde PANI tarafından kontrol edildiğini açıkça doğrulamıştır. Eriyik kristallendirme işlemi ile PANI verimli bir heterojen çekirdeklenme ajanı olarak görev almış ve PVDF'in β -fazından α -fazına geçişini sağlamıştır; böylece karışım içindeki β -fazının yüzdesini arttırmıştır. Analizlerden, PANI'nin kristal büyüme sürecini gerçekten geciktirdiği ve kristallenme sıcaklığında karışımların genel kristallliğinde bir azalmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır (Biswas, Dutta ve Bhattacharya, 2015).

2016 yılında Mashak, Ghaee ve Ravari tarafından, PVDF ve polivinilpirolidon (PVP) filmlerin farklı derişimlerdeki karışımları, çözelti döküm yöntemi ile dimetil formamid içinde hazırlanmıştır. PVDF filmlerinin izotermal olmayan eriyik kristalizasyon çalışmaları, erimiş numunelerin farklı sıcaklıklarda soğutulmasıyla

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen filmler dinamik mekanik termal analiz (DMTA) ile karakterize edilmiştir. PVDF filmlerinin kristalizasyon kinetiği; Jeziorny, Mo ve Ziabicki modelleri ile incelenmiştir. Ozawa denkleminin kristallenme kinetiğini tanımlamada geçersiz olduğu bulunmuştur. Saf PVDF filmlerine kıyasla PVDF/PVP filmleri için kristallenme hızının azaldığını ve PVP'nin moleküler ağırlığından etkilendiğini belirtmişlerdir. Ziabicki'nin modeline dayanan sonuçlar, PVP ilavesinin, PVDF'nin izotermal olmayan eriyik kristalizasyon koşulları altında kristallenme kabiliyetini azalttığını ortaya koymuştur. Aktivasyon enerjisi Friedman yöntemi ile hesaplanmış, PVDF filmlerine PVP eklenmesinin aktivasyon enerjisinde bir artışa neden olduğunu göstermiştir (Mashak, Ghaee ve Ravari, 2016).

2018 yılında Gong ve arkadaşları, BT nanoparçacıklarının PVDF'in kristallenme davranışı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Farklı konsantrasyonlarda BT nanoparçacıklarına sahip BT/PVDF nanokompozit filmler çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Sonuçlar, BT nanoparçacıklarının dâhil edilmesi ile PVDF'in elektriksel iletkenliğinin ve Seebeck katsayısının iyileştirildiğini ortaya koymuştur. PVDF'e ağırlıkça %2 BT eklenmesi, PVDF'te β -faz kristalizasyonuna aracılık etmiştir. Ayrıca numuneler 155°C'de 20 dk izotermal olarak kristallendirildikten sonra β -faz kristalleri α fazına dönüştürülebilmektedir. DSC ve POM sonuçları BT'nin çekirdeklenme ajanı olarak hareket edebileceğini göstermektedir (Gong vd., 2018).

2020 yılında Jianbin ve arkadaşları, PVDF ve PVDF/PMMA (polimetilmetakrilat) karışımlarında kristallik ve mekanik özellikler üzerine çalışmıştır. Diferansiyel tarama kalorimetre kullanılarak PVDF ve PVDF/PMMA karışımları için izotermal ve izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği incelenmiştir. Karışımındaki PVDF'in, kristallenme sıcaklığı ve izotermal kristallenme aktivasyon enerjisinin yanı sıra, Avrami denklem üssü saf PVDF ile karşılaştırıldığında azalmıştır. PVDF ve PVDF/PMMA (70:30) karışımlarının izotermal olmayan kristallenme kinetiği, Ozawa denklemi, Jeziorny yöntemi ve kristallenme hız sabiti ile detaylı olarak incelenmiştir. Saf PVDF ve karışımlarının izotermal olmayan kristallenme enerjisi Kissinger ve Vyazovkin yöntemiyle belirlenmiştir. Ozawa denkleminin PVDF ve PVDF/PMMA karışımlarının kristalliğini belirlemede uygulanamayacağı görülmüştür. PVDF'in karışımlarda kristallenme yeteneğinin azalması Jeziorny yöntemindeki kristallenme hızındaki düşüş ile doğrulanmıştır. Saf PVDF'in kristalizasyon aktivasyon enerjisi -250 kJ/mol olarak bulunurken karışımlarda -577,6 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aynı soğutma hızında,

PVDF/PMMA karışımları, PVDF ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıklarda kristallenme göstermişlerdir. Ayrıca birincil veya ikincil kristalizasyon aşamasında PVDF için kristallenme hızı sabitleri Z_c , karışımlardaki PVDF'ten daha yüksektir (Jianbin vd., 2020).



4. DENEYSEL YÖNTEM

4.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalar için, PVDF (Solef 6010), anilin (Sigma Aldrich), amonyum persülfat, (Merck, ≥ 98.0), baryum titanat (Nanografi %99.95), DMF (N,N Dimetilformamid) (SigmaAldrich, %99,9) ve hidroklorik asit (Merck, %37) kullanılmıştır.

PVDF'in karakteristik özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. PVDF'in karakteristik özellikleri (http-8)

Yoğunluk (20 °C)	1,75-1,80 g/cm ³
Molekül ağırlığı	500 000 gr/mol
Erime sıcaklığı	158-162 °C
Erime entalpisi	57-66 J/g
Kristallenme sıcaklığı	115-130 °C

Deneysel çalışmalarda kullanılan BT'nin özellikleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. BT'nin karakteristik özellikleri (http-9)

Yoğunluk (20 °C)	5,90 g/cm ³
Ortalama parçacık boyutu	90 nm
Erime sıcaklığı	1625 °C
Kristal yapı	Kübik

Deneysel çalışmalarda kullanılan anilinin özellikleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Anilinin karakteristik özellikleri

Yoğunluk (20 °C)	1,02 g/cm ³
Molekül Ağırlığı	93,13 g/mol
Molekül Formülü	C ₆ H ₅ NH ₂
Erime sıcaklığı	-6,2 °C

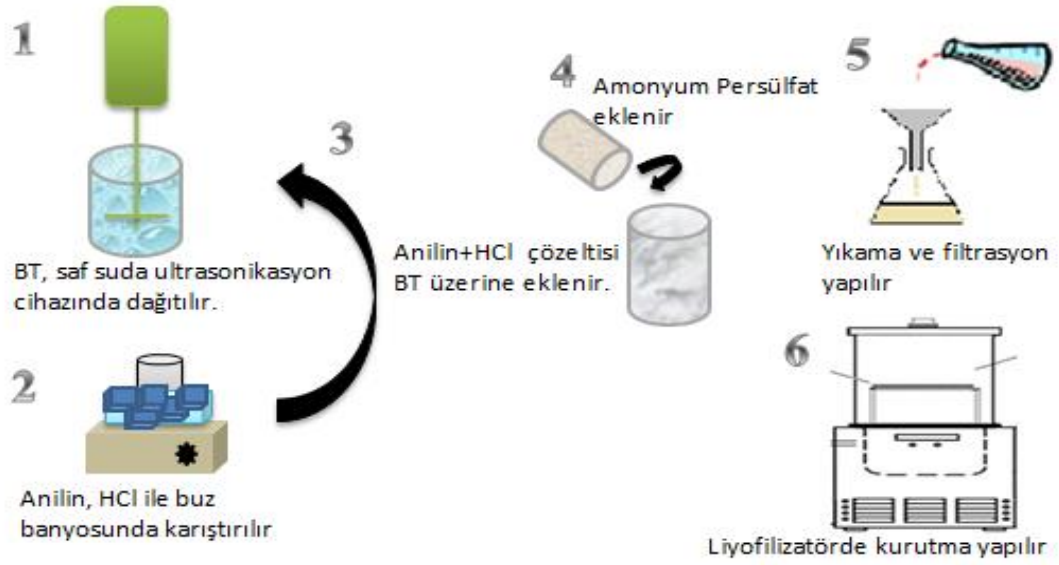
4.2. Silan Modifiyeli Baryum Titanatın Hazırlanması

Baryum titanatın silan ile modifiye edilmesinin amacı, polimer matris (PVDF) ile katkı malzemesi olan BT arasındaki uyumluluğu arttırarak, matris-katkı malzemesi ara yüzeyini uyumlu hale getirmektir. Silan modifiyeli baryum titanat hazırlamak için 4 gram BT, 240 ml etanol içerisinde 1 saat süre ile ultrasonikasyon cihazında (Bandelin Sonopuls 3100) dağıtılmıştır. Sonrasında 0,012 gram APS, BT üzerine eklenerek 2 saat boyunca 80°C ve 500 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti 3 kez 5000 rpm’de santrifüj cihazında (Thermo Scientific SL16) santrifüjlenerek distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra 80°C’de etüvde (Memmert, VO200) 12 saat kurutulmuştur. 12 saat sonunda silanlı BT tekrar saf su ile yıkanıp dondurularak liyofilizatörde (VirTis Benctop K2) kurutulmuştur. Elde edilen yeni, modifiye edilmiş örneğe BT-APS adı verilmiştir.

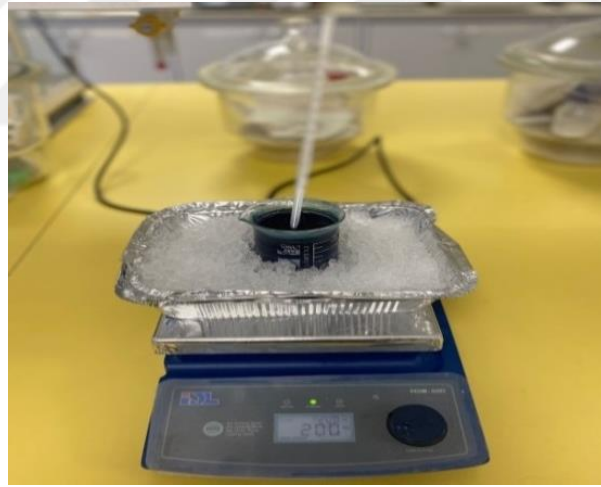
4.3. Polianilin Kaplı Baryum Titanatın Hazırlanması

BT@PANI parçacıkları yerinde polimerizasyon (in-situ) teknolojisiyle hazırlanmıştır. Anilin:amonyum persülfat oranı molce 1:1,2 olarak sabit tutulmuştur (You vd., 2018).

1 gram BT 100 ml saf su içerisinde ultrasonikasyon cihazında 1 saat dağıtılmıştır. Önceden soğutulmuş 0,2 ml anilin 50 ml 0,1 M HCl içerisine ilave edilmiştir. Anilin+HCl çözeltisi, saf suda dağıtılan BT üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Daha sonra 0,6 gram amonyum persülfat deiyonize suda çözülerek aynı sisteme ilave edilmiştir. Polimerizasyon 0-5°C aralığında buz banyosu içerisinde 18 saat boyunca manyetik karıştırıcıda, 300 rpm karıştırma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, BT@PANI partikülleri filtre kağıdı ile süzölmüştür. Başlatıcı, monomer ve oligomeri uzaklaştırmak için partiküller sırasıyla aseton, etanol ve damıtılmış su ile yıkanmıştır. Son olarak elde edilen partiküller liyofilizatörde kurutulmuş ve PVDF ile kompozit oluşturmak için BT@PANI partikülleri hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.1. BT@PANI üretimi şeması 1) BT'nin dağıtılması 2) Soğutulmuş anilinin HCl ile buz banyosunda karıştırılması 3) Anilin çözeltisinin BT üzerine eklenmesi 4) Hazırlanan çözeltiye amonyum persülfat eklenmesi 5) Yıkama ve filtrasyon 6) Kurutma

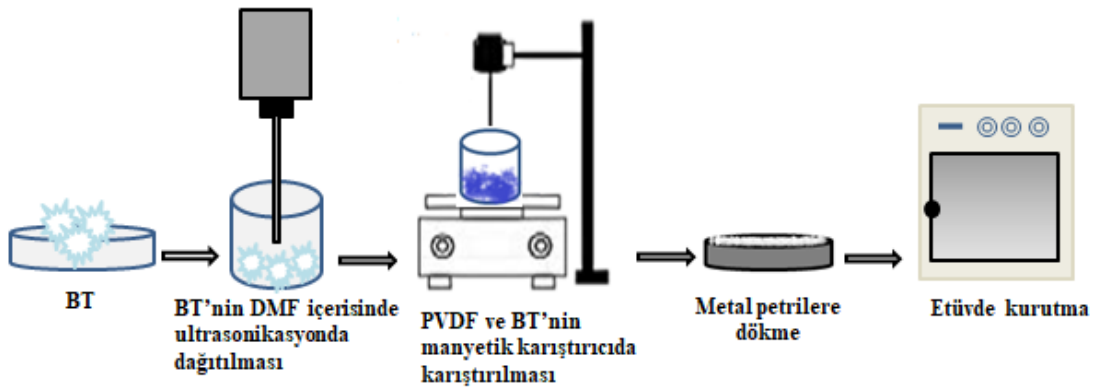


Şekil 4.2. Buz banyosunda BT@PANI, yeşil siyah renkte çözelti oluşumu

4.4. PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI Kompozitlerinin Hazırlanması

Polimer kompozitlerin hazırlanmasında çözelti döküm yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, polimer uygun bir çözücünde çözündürülür ve sonrasında dolgu maddeleri katılarak karıştıktan sonra süspansiyon bir kalıba dökülür ve çözücü buharlaştırılarak film elde edilir.

BT ve hazırlanan BT-APS, BT@PANI partikülleri PVDF içerisine farklı hacimlerde eklenmiştir. BT, DMF ile ultrasonikasyonda 1 saat karıştırılırken, PVDF de DMF içerisinde karıştırılarak, çözündürülmüştür. BT'nin PVDF üzerine eklenmesiyle kompozit film çözeltisi 18 saat manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiler metal petrilere dökülüp, DMF'in buharlaşması için 60°C'de 1 saat beklenmiş, 1 saat sonunda ise sıcaklık 200°C'ye getirilerek etüvde kurutulmuştur ve böylece BT katkılı PVDF kompozit filmler elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Kompozit film üretiminin şematik gösterimi



Şekil 4.4. Elde edilen 1) PVDF/BT, 2) PVDF/BT@PANI ve 3) PVDF/BT-APS kompozit filmleri

Farklı derişimlerde katkı maddesi ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin formülasyonları Tablo 4.3'de verilmiştir. Formülasyonlar, PVDF'in hacimce yüzdesi üzerinden hazırlanmıştır. Farklı formülasyonlar ile elde edilen filmler için aşağıda verilen kısaltmalar kullanılmıştır.

Tablo 4.3. Elde edilen kompozit filmlerin kompozisyonları

Filmler	PVDF oranı (%)	BT oranı (%)	BT-APS oranı (%)	BT@PANI oranı (%)
PVDF	100	-	-	-
PVDF/BT5	95	5	-	-
PVDF/BT10	90	10	-	-
PVDF/BT15	85	15	-	-
PVDF/BT20	80	20	-	-
PVDF/BT30	70	30	-	-
PVDF/BT-APS5	95	-	5	-
PVDF/BT-APS10	90	-	10	-
PVDF/BT-APS15	85	-	15	-
PVDF/BT-APS20	80	-	20	-
PVDF/BT-APS30	70	-	30	-
PVDF/BT@PANI5	95	-	-	5
PVDF/BT@PANI10	90	-	-	10
PVDF/BT@PANI15	85	-	-	15
PVDF/BT@PANI20	80	-	-	20
PVDF/BT@PANI30	70	-	-	30

4.5. Karakterizasyon Çalışmaları

4.5.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)

Poliviniliden florür (PVDF) ve nano katkılı kompozitlerinden oluşan numunelerin fonksiyonel gruplarını incelemek ve BT'nin PVDF yapısına etkisini belirlemek amacıyla FTIR analizleri Thermo Scientific Nicolet IS10 FTIR-ATR kullanılarak 4000-600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 64 kez taranarak yapılmıştır.



Şekil 4.5. *Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometre (FTIR) cihazı*

4.5.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Baryum titanat ve türevlerinin, PVDF matrisindeki varlığını ve kristalin yapısını gözleyebilmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Ölçümler, dalga boyu $\lambda=0,154$ nm olan $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ile 40 kV ve 25 mA'de Rikagu Miniflex 600 difraktometre cihazı (Şekil 4.6) ile $2\theta=10-80^\circ$ aralığında ve $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. *X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı*

4.5.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Polianilinin BT üzerinde kaplanmasını incelemek amacıyla Hitachi HT7800 cihazı (Şekil 4.7) kullanılmıştır. Hazırlanan partiküller, etanol ve saf su içerisinde, homojen bir dağılım elde etmek için ultrasonik banyoda dağıtılmıştır. Numuneler karbon kaplı ızgara üzerine 3-5 µl damlatılarak kurumaya bırakılmıştır. Numunelerden farklı büyütme oranlarında, 100 kV voltaj altında görüntüler alınmıştır.



Şekil 4.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

4.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Filmlerin morfolojileri hakkında bilgi veren SEM analizi için numunelerin çekme testi sonrası kırık yüzeyleri kullanılmış ve kaplamaları yapılmıştır. Yüzey morfolojileri incelenmeden önce her bir numune Agar Sputter kaplama cihazında 40 saniye altın/paladyum ile kaplanmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Agar Sputter kaplama cihazı

Numuneler FEI Quanta FEG 250 cihazında (Şekil 4.9) yüksek çözünürlükte çeşitli büyütmelemlerle 10 kV’da incelenmiştir.



Şekil 4.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

4.5.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

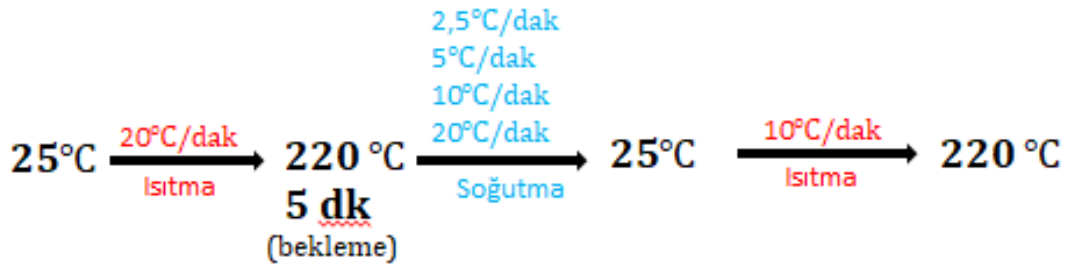
BT, BT-APS, BT@PANI ve PANI’nin sıcaklık artışı ile kütlelerinde meydana gelen değişim TA Instruments Thermogravimetric Analyzer Q500-TA cihazı kullanılarak ölçülmüştür. TGA analizi için 10-20 mg arasında örnekler kullanılmıştır. Numunelerle reaksiyon vermeyen ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan platin panın içerisine yerleştirilerek ölçümler yapılmıştır. Analizler azot atmosferinde, oda sıcaklığından 800°C’ye kadar 10°C/dakika ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.10. Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı

4.5.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Saf PVDF, BT-APS ve BT@PANI ile kaplanmış BT içeren PVDF nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları için çözelti dökme yöntemi ile üretilen filmlerden yaklaşık 6 mg kadar örnek alınıp DSC ile analiz edilmiştir. Analiz sırasında izlenen yöntem Şekil 4.11’de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.11. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları için DSC analizinde izlenen yöntem

Örnekler öncelikle oda sıcaklığından 220°C’ye 20°C/dak hızla ısıtılmıştır. Termal geçmişi silmek amacıyla bu sıcaklıkta 5 dakika boyunca inert atmosferde tutulmuşlardır. Ardından 2,5, 5, 10 ve 20°C/dak hızla oda sıcaklığına soğutulmuşlardır. İkinci ısıtmada bu örnekler 10°C/dak hızla tekrar 220°C’ye kadar ısıtılmışlardır. Numunelerin ikinci ısıtma termogramlarından relatif kristalinite değerleri elde edilmiştir. Relatif kristalinite ve kristallenme süresi eğrilerinden kristalizasyon

yarılanma zamanı ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır. Kristalizasyon yarılanma süresi, PVDF ve nanokompozitlerinin kristalizasyon hızlarının karşılaştırılması konusunda bilgi vermektedir. Beraberinde DSC analizi ile elde edilen verilerden Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami ve Ozawa kinetik modelleri çalışılmıştır. Örneklerin aktivasyon enerjileri Kissinger ve Takhor, çekirdekleme aktiviteleri ise Dobrev ve Gutzow modeli kullanılarak belirlenmiştir.



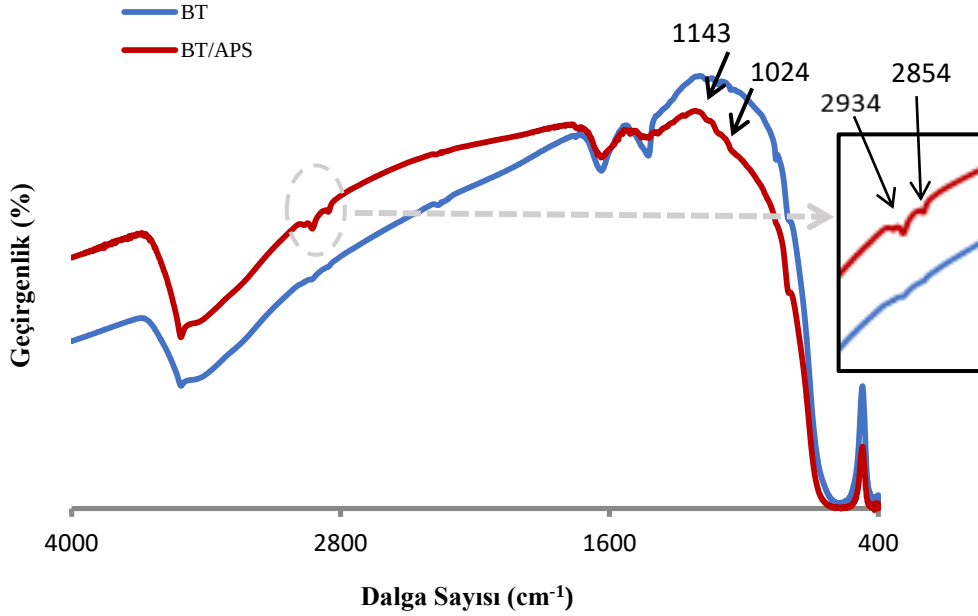
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. BT, BT-APS ve BT@PANI'nin Karakterizasyon Sonuçları

5.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR) sonuçları

Dolgu ve matris arasındaki uyumluluğu iyileştirmek için BT silan ile modifiye edilmiştir. Burada amaç silanın yapısındaki amin gruplarının PVDF ile bağ oluşturmalarını sağlayarak BT ve PVDF ara yüzeyindeki uyumun iyileştirilmesidir.

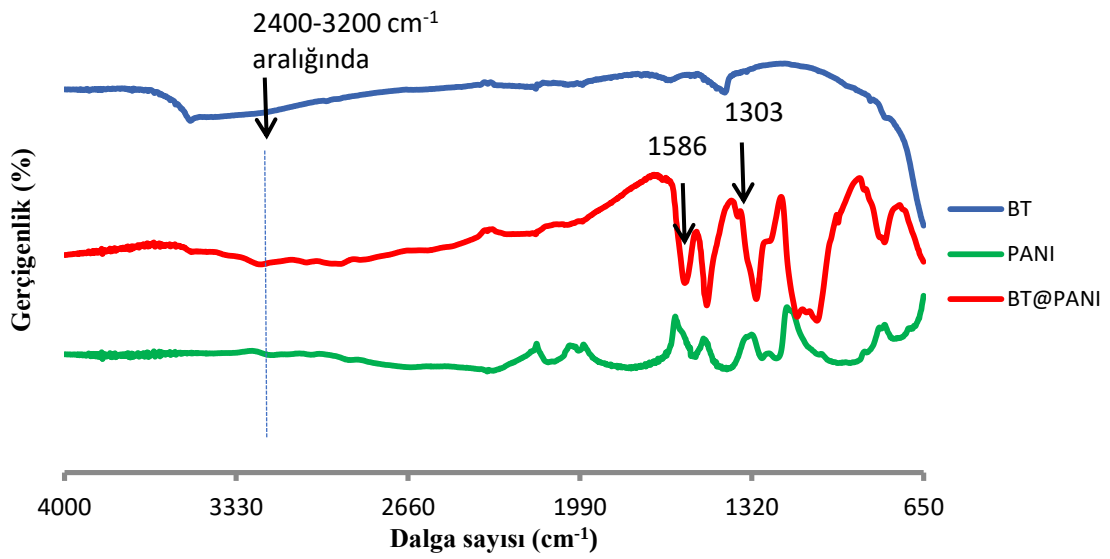
Şekil 5.1'de BT ve BT-APS spektrumları karşılaştırıldığında BT-APS'nin 2934 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} 'deki pikleri asimetrik ve simetrik $-\text{CH}_2$ gerilme titreşimlerinin varlığını gösterir. FTIR spektrumlarında gözlenen bu değişiklikler, APS'nin BT yüzeyine başarıyla aşılandığını göstermektedir. BT'nin APS ile yüzey modifikasyonu, BT'yi PVDF matrisi ile bağlamak için bir köprü görevi görecektir.



Şekil 5.1. BT ve BT-APS'nin FTIR spektrumları

Şekil 5.1'de 1143 ve 1024 cm^{-1} 'deki piklerin görünümü, silan gruplarının, BT partiküllerinin hidroksil grupları ve diğer silan grupları ile etkileşiminden kaynaklanan sırasıyla Si-O-BT ve Si-O-Si bağlarının oluşumunun göstergesidir (Choi vd., 2007) (Phan vd., 2010). Ancak bizim çalışmamızda bu pikler gözlenmemiştir. Ayrıca 400 ile 520 cm^{-1} arasında görülen metal oksit pikleri BT'nin perovskit yapısına işaret etmektedir (Kothandan, Jeevanve Chandra, 2018). 3450 cm^{-1} 'deki pik, $-\text{OH}$ 'ın gerilme titreşimlerine aittir (Zhou vd., 2011).

Şekil 5.2’de BT, PANI ve BT@PANI numunelerinin FTIR spektrumları görülmektedir. PANI yapısındaki benzen halkalarının titreşimine ait 1586 cm^{-1} ’deki pik, PANI ve BT@PANI’nin spektrumlarında görülmüştür (Hao vd., 2017). 1303 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik aromatik C-N gerilme titreşimini belirtmektedir (Chen vd., 2013). BT@PANI partiküllerinin FT-IR spektrumu hem BT’nin hem de PANI’nin karakteristik piklerini içermektedir. Ayrıca yine PANI, kendi spektrumunda $2400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında N-H bağına ait geniş bir pik göstermiştir (Kantar, 2014).

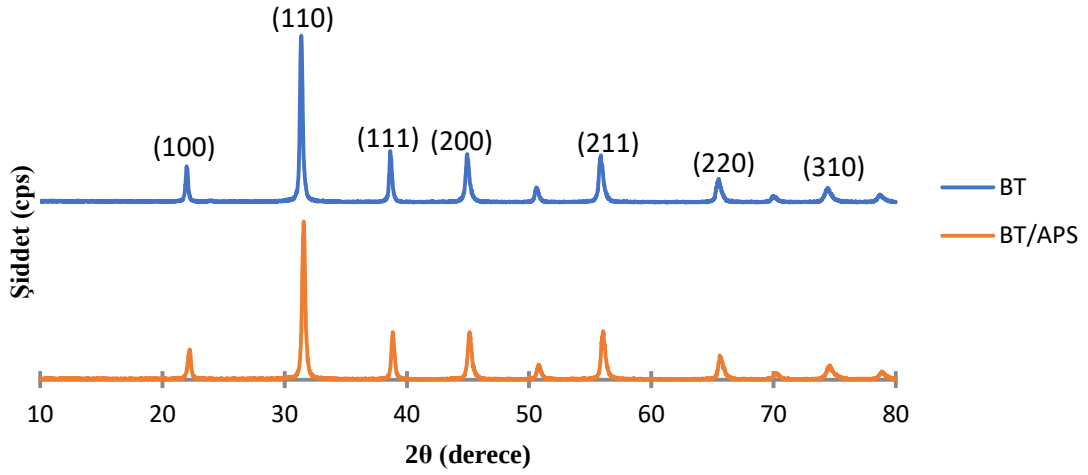


Şekil 5.2. BT, PANI ve BT@PANI’nin FTIR spektrumları

Şekil 5.2’deki FTIR spektrumları, PANI’nin in-situ polimerizasyon yöntemiyle BT nanoparçacığının yüzeyine başarılı bir şekilde kaplandığını kanıtlamıştır.

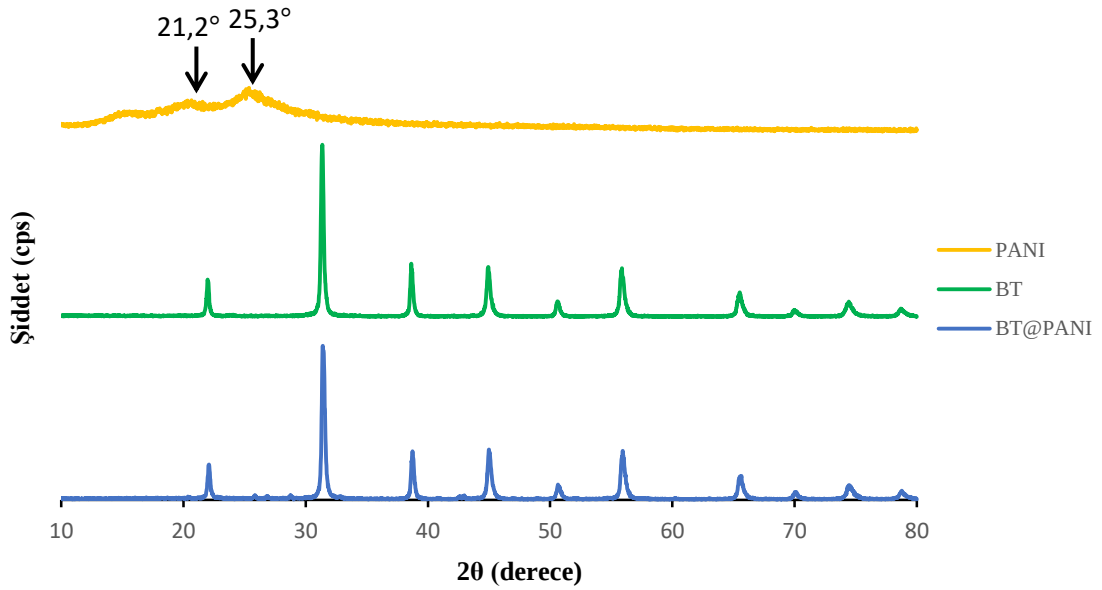
5.1.2. X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları

Şekil 5.3’te BT ve BT-APS’nin XRD spektrumları verilmiştir. $2\theta=22^\circ$, 31° , 39° , 45° , 56° , 66° ve 75° ’deki pikler, sırasıyla (100), (110), (111), (200), (211), (220) ve (310) perovskit yapılarına karşılık gelir. Yapılan analiz sonucunda BT-APS’de saf BT’den farklı olarak XRD spektrumunda değişiklik gözlemlenmemiştir (Liu vd.,2014).



Şekil 5.3. BT ve BT-APS'nin XRD spektrumları

Şekil 5.4'te BT, PANI ve BT@PANI'nin XRD spektrumları verilmiştir. PANI spektrumunda PANI $2\theta=21.2^\circ$ ve $2\theta=25.3^\circ$ karakteristik piki gözlenmiştir. Bu durum saf PANI'nin yarı kristal yapıda olduğunu göstermektedir (Linzhi ve Shujuan, 2020). BT'ye ait karakteristik pikler BT@PANI'nin XRD spektrumunda da görülmektedir. Hazırlanan çekirdek-kabuk yapı BT@PANI örneğinin XRD spektrumunda, PANI'nin karakteristik pikleri gözükmemektedir (Zang vd., 2013).

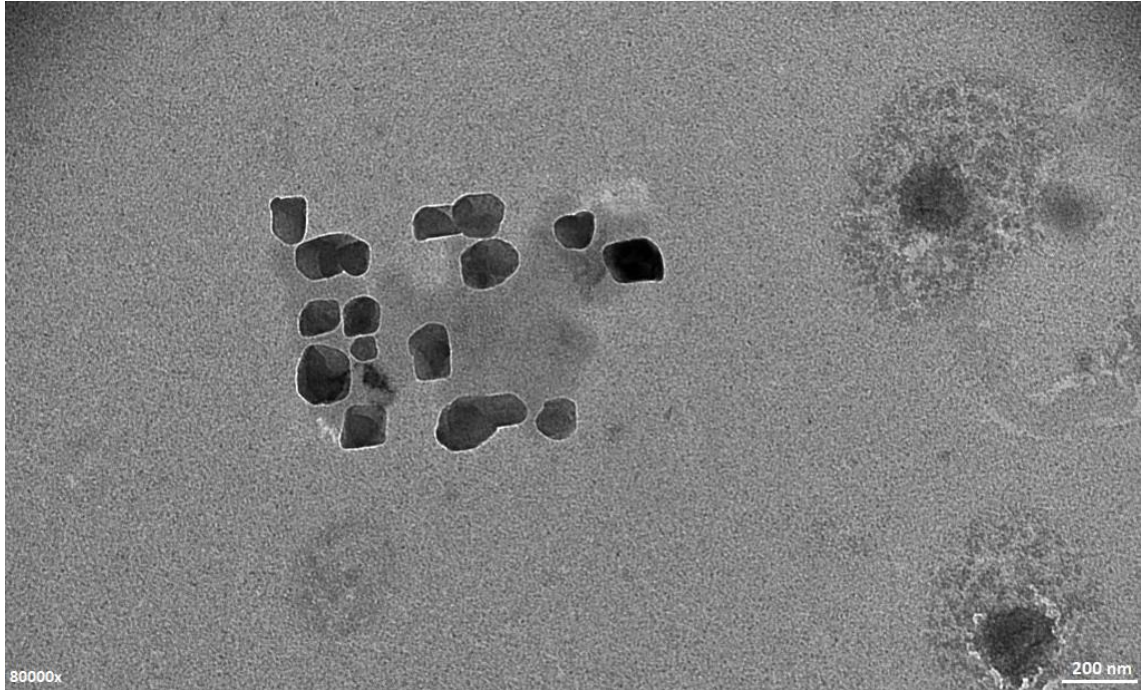


Şekil 5.4. BT, PANI ve BT@PANI XRD spektrumları

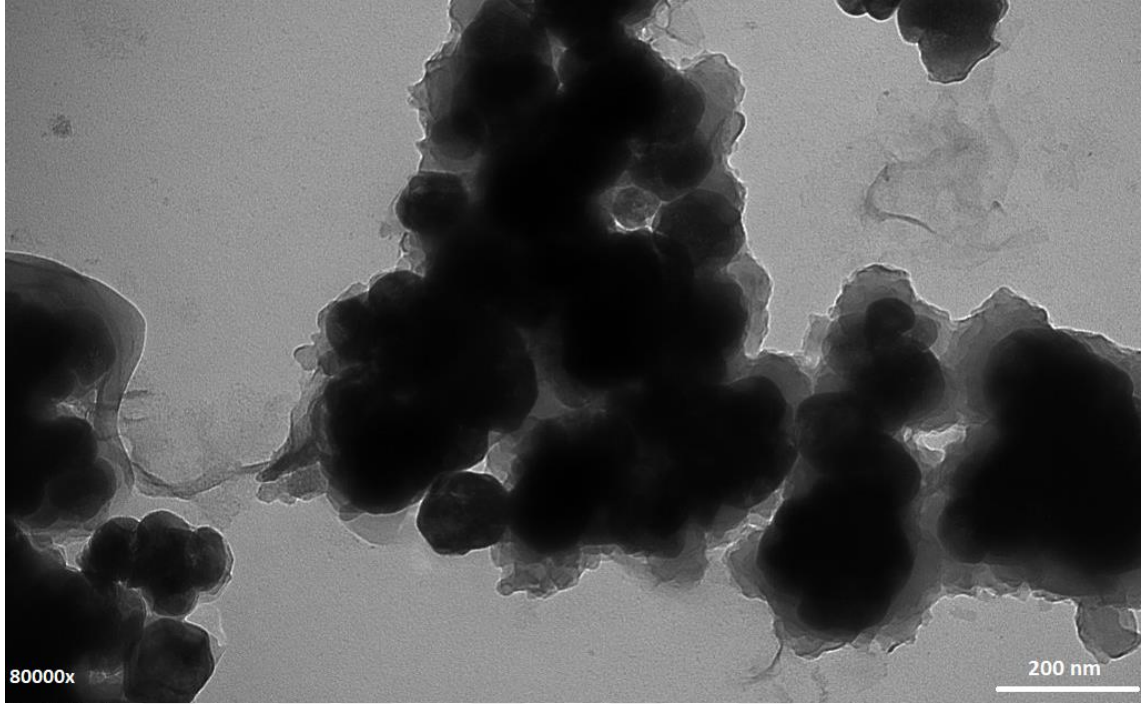
Ayrıca, BT@PANI ve saf BT'nin XRD spektrumları karşılaştırıldığında BT@PANI için $2\theta=31^\circ$ 'de daha düşük pik yoğunluğu dışında oldukça benzer olduğu gözlenmiştir. Bu durum BT matrisi üzerindeki polianilin kaplamanın kristallikte bir azalmaya yol açtığını göstermektedir (Linzhi ve Shujuan, 2020).

5.1.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sonuçları

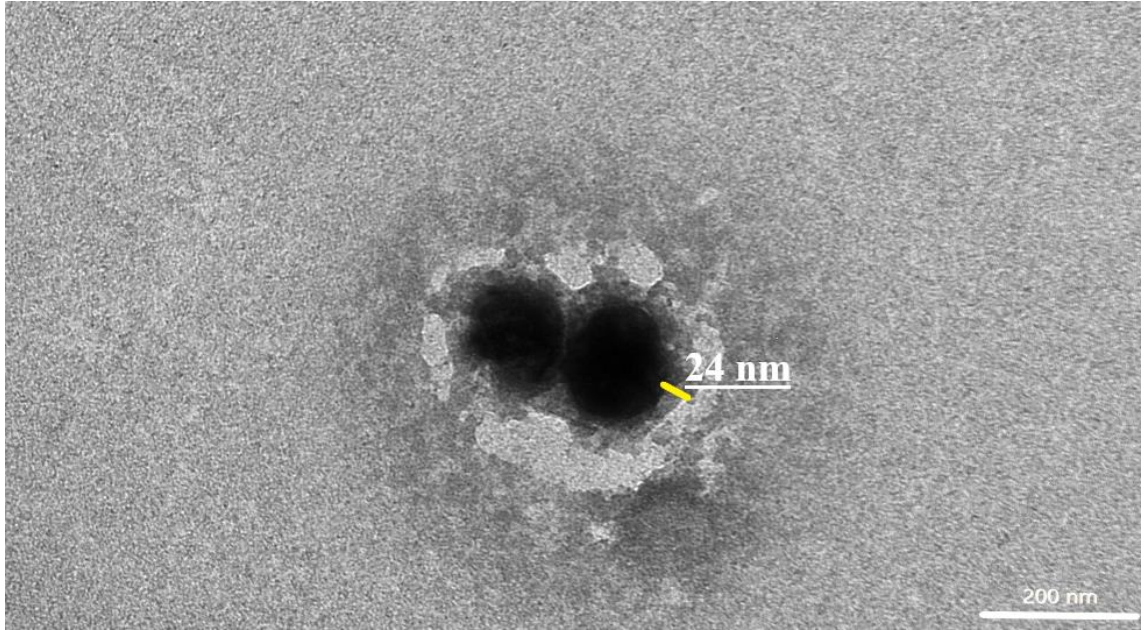
Saf BT ve çekirdek-kabuk yapısına sahip olan BT@PANI için TEM görüntüleri Şekil 5.5'de görülmektedir. Şekilde 5.5-a'da gösterildiği gibi, saf BT nanoparçacıkları çıplak bir yüzey ve pürüzsüz kenarlara sahiptir. (You vd., 2018). Bununla birlikte, PANI polimer tabakası, Şekil 5.5-b'de gösterilen çekirdek-kabuk yapıları BT@PANI partiküllerinin yüzeyinde açıkça gözlemlenmektedir. BT'nin dışındaki PANI kabuk kalınlığı yaklaşık 24 nm ölçülmüştür.



(a)



(b)



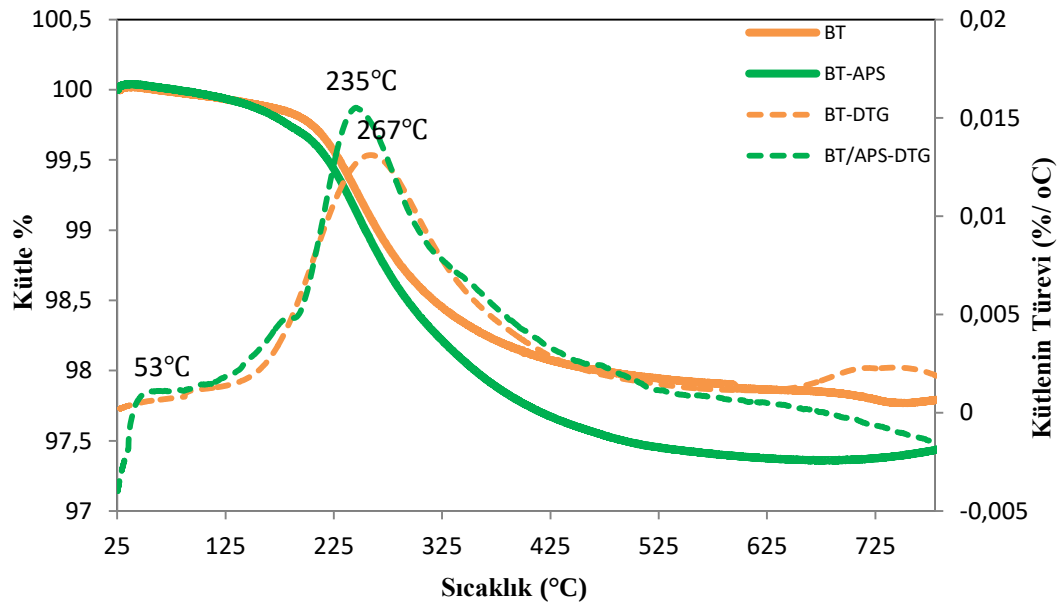
(c)

Şekil 5.5. a) BT b) ve c) BT@PANI çekirdek kabuk yapısı TEM görüntüleri

5.1.4. Termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Numunelerin termal stabilitesini ve sıcaklıkla meydana gelen kütle kayıplarını belirlemek için TGA analizi yapılmıştır.

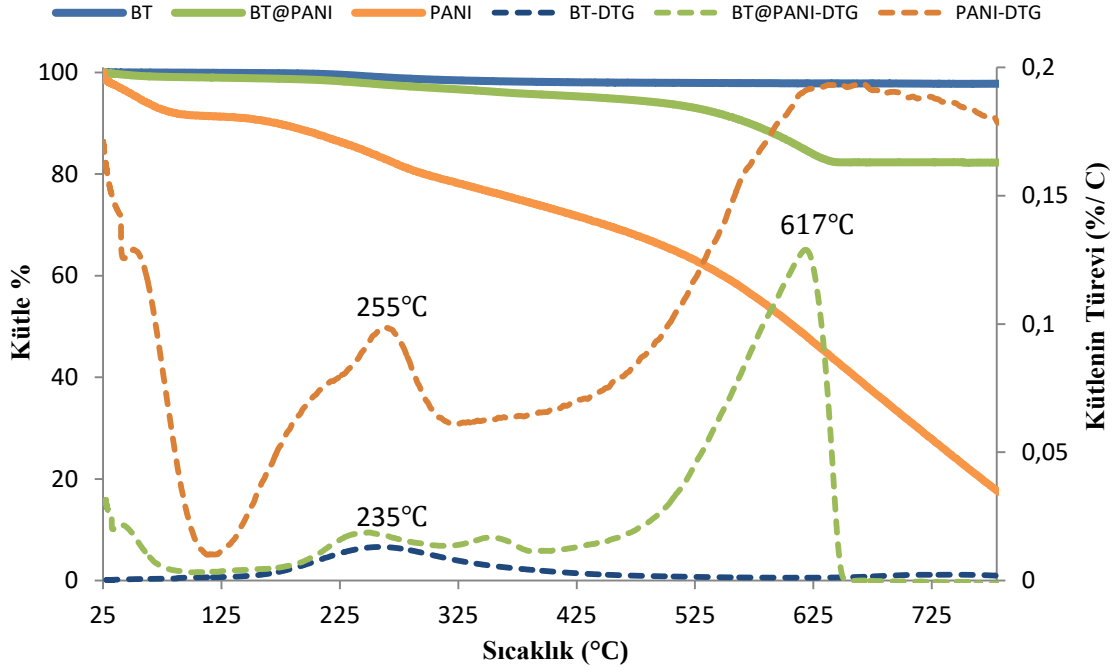
APS ile modifiye edilmiş BT partiküllerinin termal davranışı düşük sıcaklıklarda BT ile benzer bir eğilim göstermiştir (Şekil 5.6). BT ve BT-APS, 3 ayrı aşamada kütle kaybı göstermektedir: 50-150°C' arası fiziksel olarak adsorbe edilen suyun uzaklaşması, 150°C ile 450°C arasında kimyasal olarak bağlı -OH serbest gruplarının ve/veya BT yüzeyindeki silan moleküllerinin uzaklaşması ve son aşamada kütle nerede ise sabit kalmış, CO₂ ve CO gazlarının çıkışı gerçekleşmiştir. (Fan vd., 2016, Phan vd., 2010). BT-APS termogramında 550°C silanol gruplarının pirolizi ile kütlede azalma görülmektedir. DTA grafiğinde BT için pik 267°C iken BT-APS için 235°C olarak bulunmuştur. Bu durum yüzeydeki silanol gruplarının uzaklaşması ile bu pikin geriye kaydığının kanıtıdır. Numunelerin ağırlık kaybı 800°C civarında BT<BT-APS şeklindedir (Liu vd., 2014). Bu da silanın BT yüzeyine başarıyla aşılandığını doğrulamaktadır.



Şekil 5.6. BT ve BT-APS'nin TGA-DTG grafiği

PANI, BT, BT@PANI'nin sıcaklıkla kütle kayıpları Şekil 5.7'de verilmiştir. 25-800°C sıcaklık aralığında saf BT yüksek termal stabiliteye sahiptir ve sadece küçük bir kütle kaybı göstermektedir. PANI ise iki aşamalı bir kütle kaybı sergilemektedir. 150°C'den önce, ağırlıktaki azalma, artık su, reaksiyona girmemiş monomer ve katkı molekülleri gibi düşük moleküler ağırlıklı moleküllerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır (Linzhi ve Shujuan, 2020). Daha yüksek sıcaklıkta (350–700°C),

polimer zincirleri yapısal olarak bozunmaktadır. BT@PANI örneğinde 800°C’de kütle kaybı yaklaşık %17,7 ve BT örneğinde ise %2,2 olarak bulunmuştur. Aradaki farkın BT yüzeyindeki PANI’nin kütle kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir.

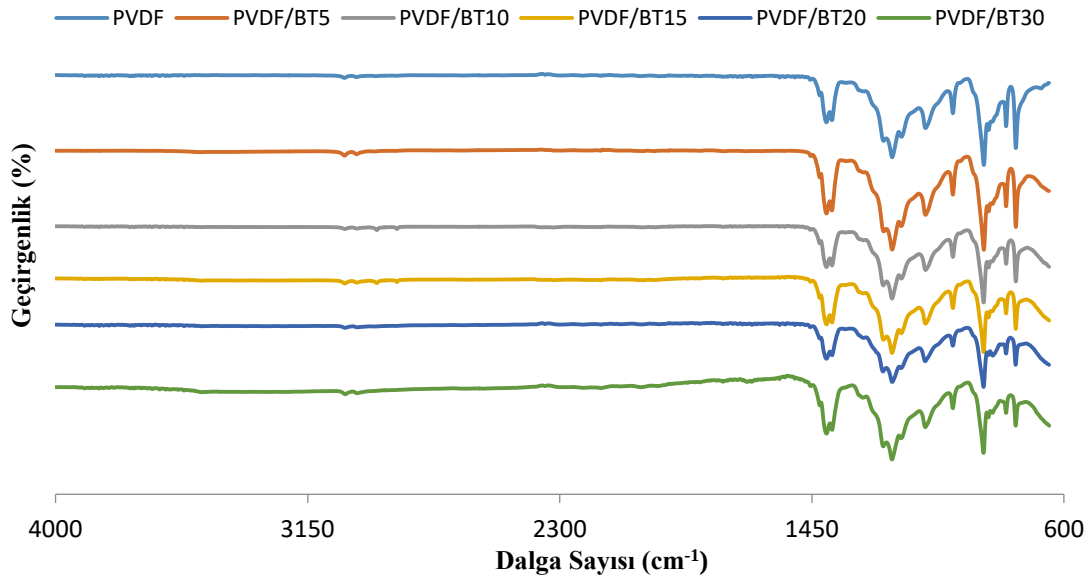


Şekil 5.7. BT, BT@PANI ve saf PANI'nin TGA grafiği

5.2. PVDF ve Kompozitlerinin Karakterizasyon Sonuçları

5.2.1. PVDF ve kompozitlerinin Fourier dönüşümlü kızılötesi ısı spektrometresi (FTIR) sonuçları

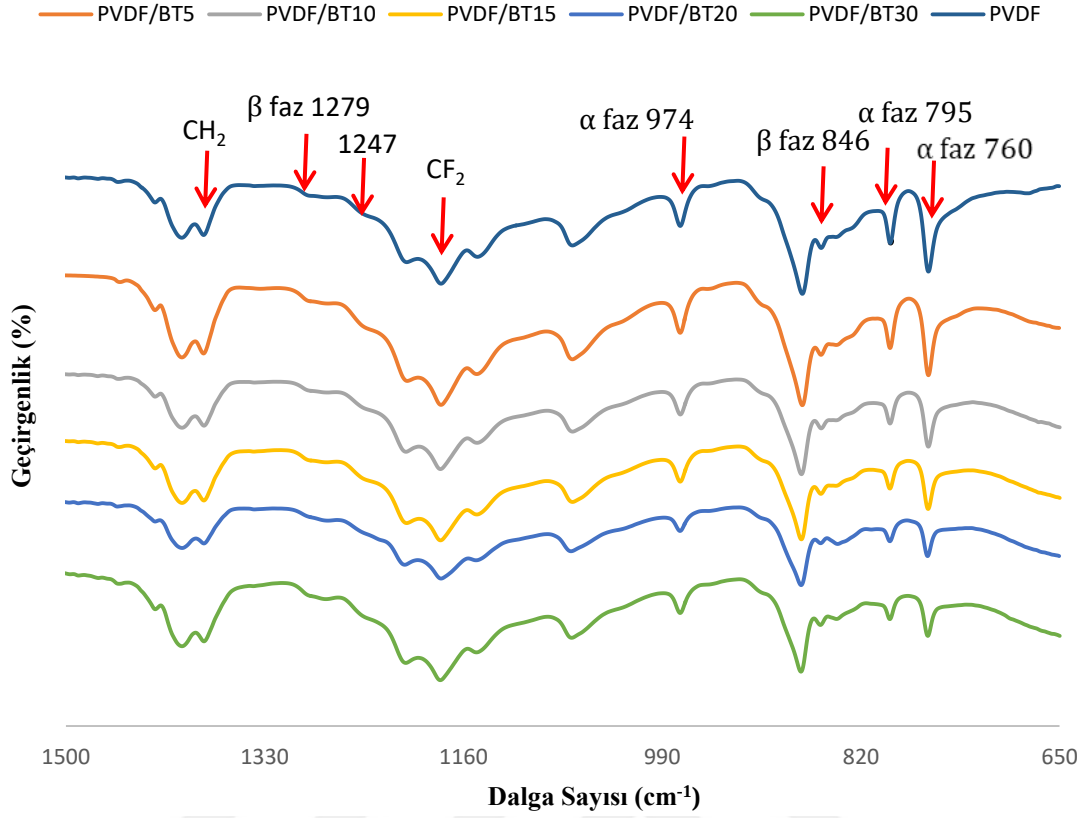
PVDF/BT kompozit malzemesinin FTIR spektrumları Şekil 5.8’de verilmiştir. Daha net görülmesi amacıyla 650-1500 cm^{-1} arası yakınlaştırılmıştır (Şekil 5.9). Özellikle iki malzemenin de karakteristik özelliklerinden dolayı 1500 cm^{-1} üzerinde herhangi bir pik gözlenmemiştir.



Şekil 5.8. PVDF/BT kompozit filmlerinin FTIR spektrumu

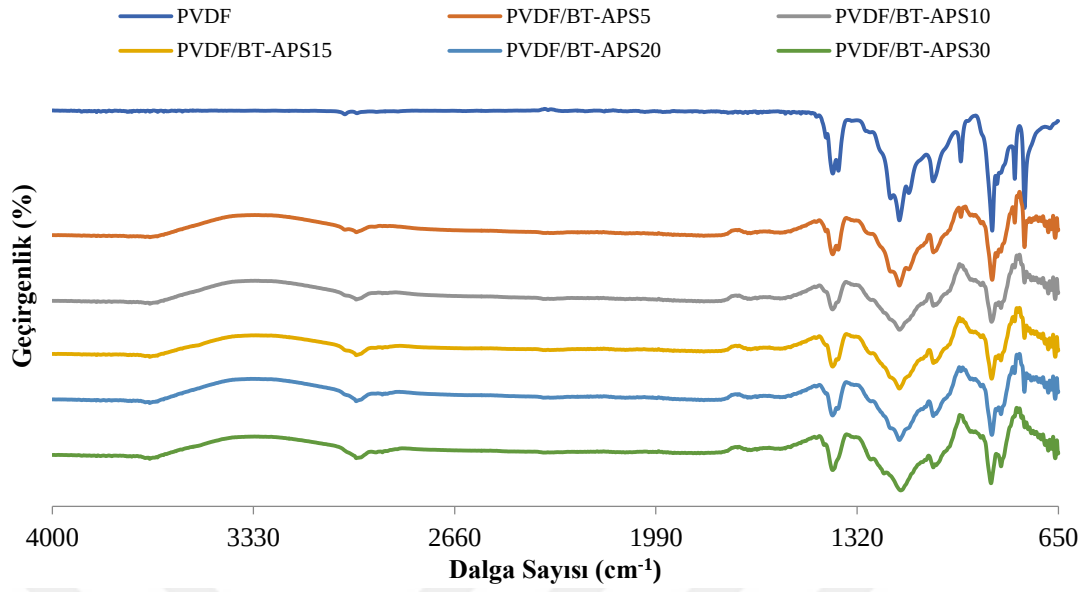
Şekil 5.9’da 795 cm^{-1} ve 974 cm^{-1} ’te PVDF’in α fazının piklerini, 1170 cm^{-1} ve 1071 cm^{-1} ’teki pikler ise C–F gerilmelerine karşılık gelmektedir. α ve β fazında kristalize olan saf PVDF’in fazları, BT nanoparçacıklarının eklenmesinden sonra aynı kalmaktadır. Ayrıca 1247 , 1194 , 904 cm^{-1} ’deki pikler amorf bileşenin titreşiminden kaynaklanmaktadır (Peng ve Wu, 2004).

846 cm^{-1} ’deki pik, zincir eksenine paralel olan CH_2 titreşim ve CF_2 asimetrik titreşimlerinin sonucudur. Ayrıca 760 cm^{-1} pik ise PVDF’in α fazına karşılık gelmiş olup pikte BT içeriğinin artmasıyla azalma olmuştur. Bu da BT’nin yüzey yükleri ile PVDF’in dipol moleküllerinin (CH_2 veya CF_2) etkileşime girdiğini göstermektedir (Parangusan, Ponnammam ve Al –Maadeed, 2018).



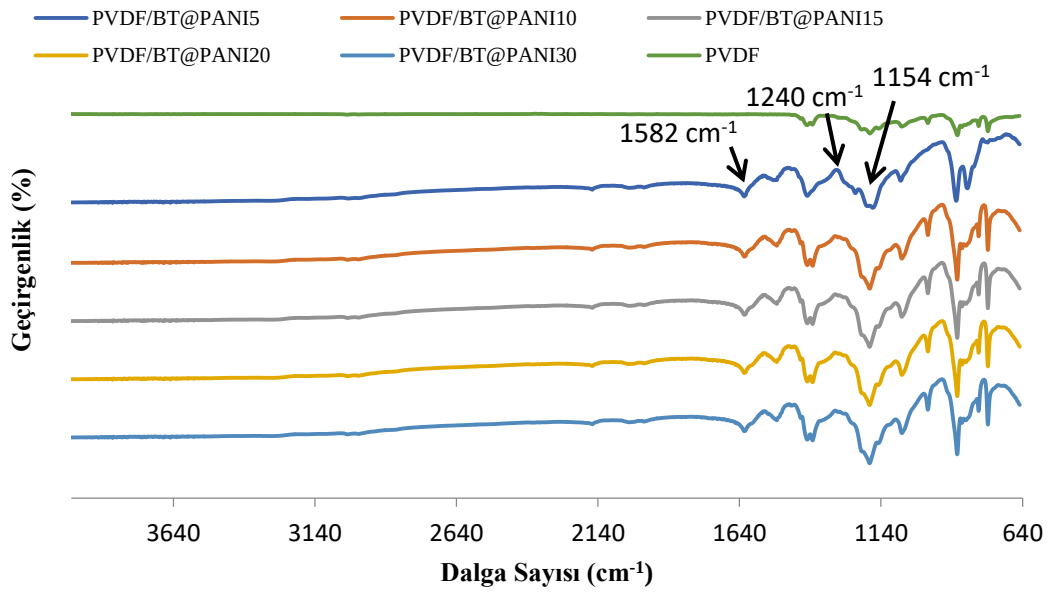
Şekil 5.9. Saf PVDF film ve PVDF/BT kompozit filmlerinin 650-1500 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki FTIR spektrumu

PVDF ve PVDF/BT-APS kompozit filmlerinin FTIR görüntüsü Şekil 5.10'da gösterilmiştir. PVDF/BT-APS spektrumlarındaki değişim daha çok 650-1500 cm^{-1} aralığında seyretmektedir. Burada kompozit içindeki silanlı BT yoğunluğu arttıkça piklerin şiddetinde azalma görülmektedir. 1375 cm^{-1} civarında PVDF matrisine BT-APS eklenme miktarına bağlı olarak pikteki çatallanma kaybolmaktadır. Ayrıca yaklaşık 2970 cm^{-1} 'deki pik şiddetinde artma görülmüştür. Bu pik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Hu vd., 2018).



Şekil 5.10. PVDF ve PVDF/BT-APS kompozit filmlerinin FTIR spektrumu

PVDF/BT@PANI spektrumuna (Şekil 5.11) bakıldığında 1154 cm^{-1} 'deki (B-NH⁺=titreşim) güçlü karakteristik pik, Macdiarmid ve diğerleri tarafından “elektron benzeri bir bant” olarak açıklanmıştır ve elektron delokalizasyonunun bir ölçüsü olarak kabul edilerek, PANI'nin iletken özelliğine yol açtığı belirtilmiştir (MacDiarmid vd., 1991).



Şekil 5.11. PVDF ve PVDF/BT@PANI kompozit filmlerinin FTIR spektrumu

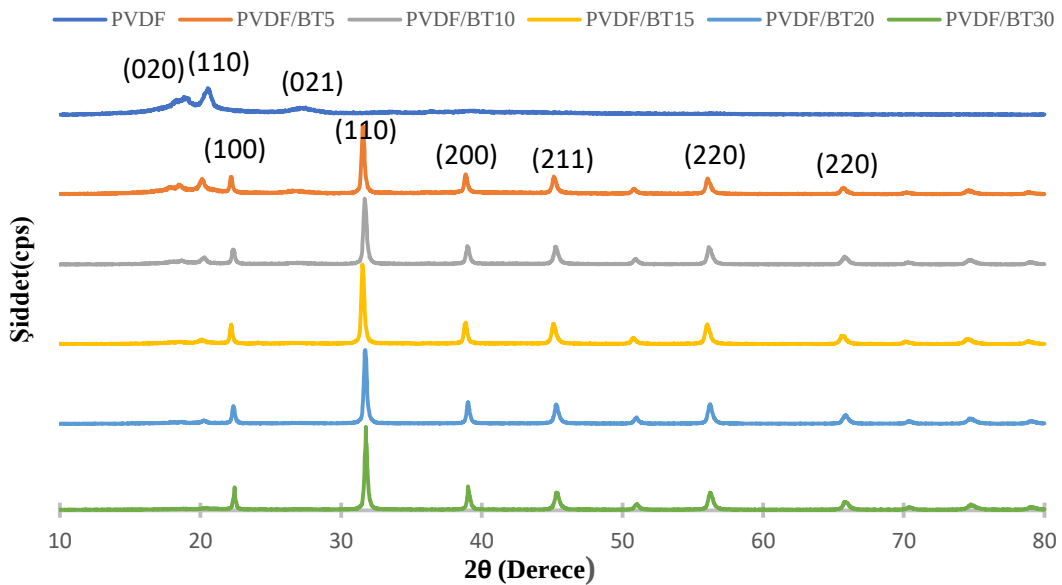
PANI/PVDF karışımlarında, PANI ile ilişkili piklerin çoğu PVDF'in karakteristik pikleri ile örtüşmesine rağmen, 1582 cm^{-1} 'deki pikin zayıf varlığı kompozitte PANI'nin varlığını doğrulamaktadır (Biswas, Dutta ve Bhattacharya, 2015).

5.2.2. PVDF ve kompozitlerinin X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları

PVDF, PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI kompozitlerinin XRD spektrumları aşağıdaki Şekil 5.12-5.14'te verilmiştir.

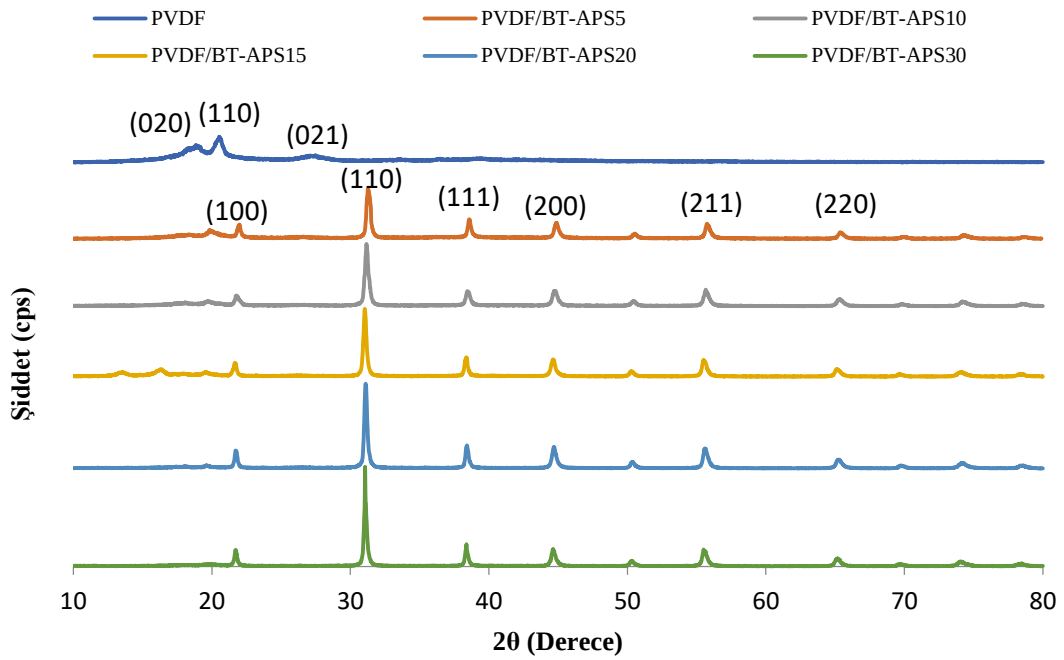
Şekil 5.12'de PVDF ve PVDF/BT nanokompozit filminin $2\theta=10-80^\circ$ arasında spektrumu görülmektedir. PVDF'e ait $2\theta = 20^\circ$ 'de belirgin bir pik ve $2\theta = 18.3^\circ$ ve 26.1° 'de iki zayıf pik gözlemlenmiştir. $2\theta = 20^\circ$ pik, γ -PVDF kristal fazının (110) kristal pikiyle ve $2\theta = 18.3^\circ$ ve 26.1° 'deki pikler α -PVDF fazının kristal pikleri (020) ve (021) ile ilgilidir (Martins vd., 2014). Kompozitlerin spektrumunda BT'nin de karakteristik pikleri BT ilavesi ile ön plana çıkarak kendisini göstermiştir. Bunlar; $2\theta = 22^\circ, 31^\circ, 39^\circ, 45^\circ, 56^\circ$ ve 66° 'daki pikler, sırasıyla (100), (110), (111), (200), (211) ve (220) peroksit yapılarına karşılık gelmektedir (Liu vd., 2014).

Ayrıca kompozitlerde BT miktarının artması ile PVDF piklerinin şiddetinde azalma görülmektedir. PVDF pikleri, dahil edilen BT seramik tozlarından kaynaklanan güçlü kırınım nedeniyle çok zayıf hale gelirken BT pikleri daha keskin ve daha güçlü hale gelmiştir (Zhang vd., 2016).



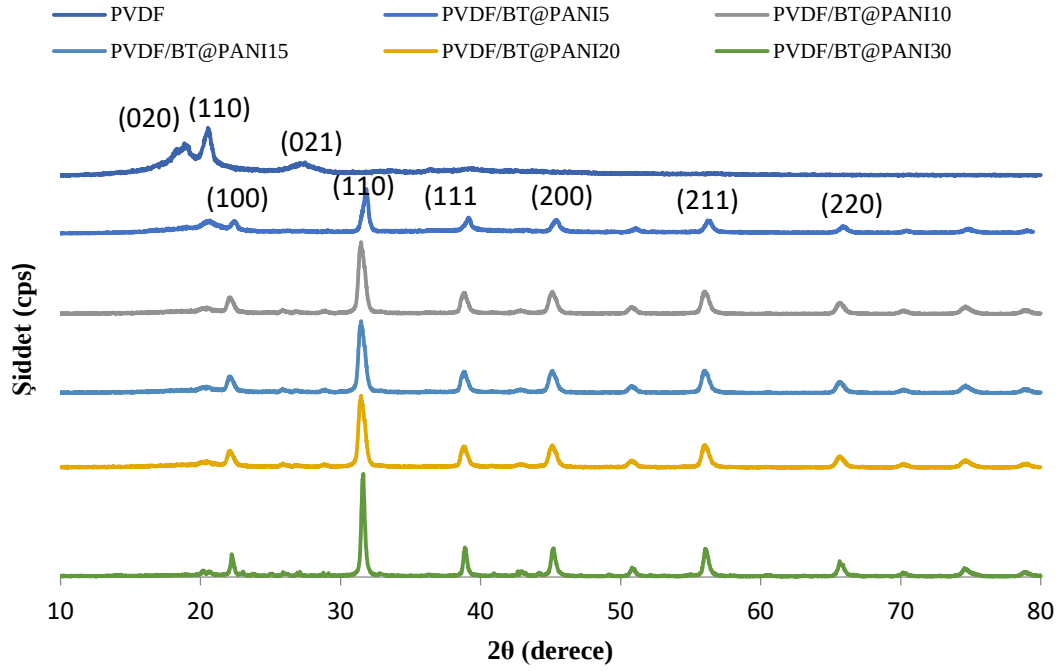
Şekil 5.12. PVDF ve PVDF/BT kompozit filmlerinin XRD spektrumları

Şekil 5.13 PVDF ve PVDF/BT-APS kompozitlerinin XRD spektrumlarını göstermektedir. PVDF/BT-APS kompozitlerinin XRD spektrumları PVDF/BT kompozitlerinin spektrumları ile benzerdir (Liu vd., 2014). BT/APS kompozitlerinde, BT oranı arttıkça 31°’deki pik şiddeti de artmıştır. Diğer piklerde de nispeten aynı durum söz konusudur. BT'nin derişimi artarken α fazındaki PVDF'in karakteristik pik şiddeti azalmaktadır. Bu, BT içeriği arttıkça PVDF'in kristalliğinin azaldığı anlamına gelmektedir.



Şekil 5.13. Saf PVDF filmi ve PVDF/BT-APS kompozit filmlerinin XRD spektrumları

Şekil 5.14’te saf PVDF filmi ve in-situ yöntemiyle hazırlanan PVDF/BT@PANI kompozit filmlerinin XRD spektrumları gösterilmiştir. Kompozit filmlerde BT’nin pikleri mevcut olup; $2\theta=22^\circ$, 31° , 39° , 45° , 56° ve 66° değerlerinde görünmektedir. PANI’ye ait herhangi bir pik gözlemlenmemiştir. PVDF/BT@PANI spektrumları PVDF/BT-APS ve PVDF/BT kompozitlerinin spektrumlarından farklı değildir.



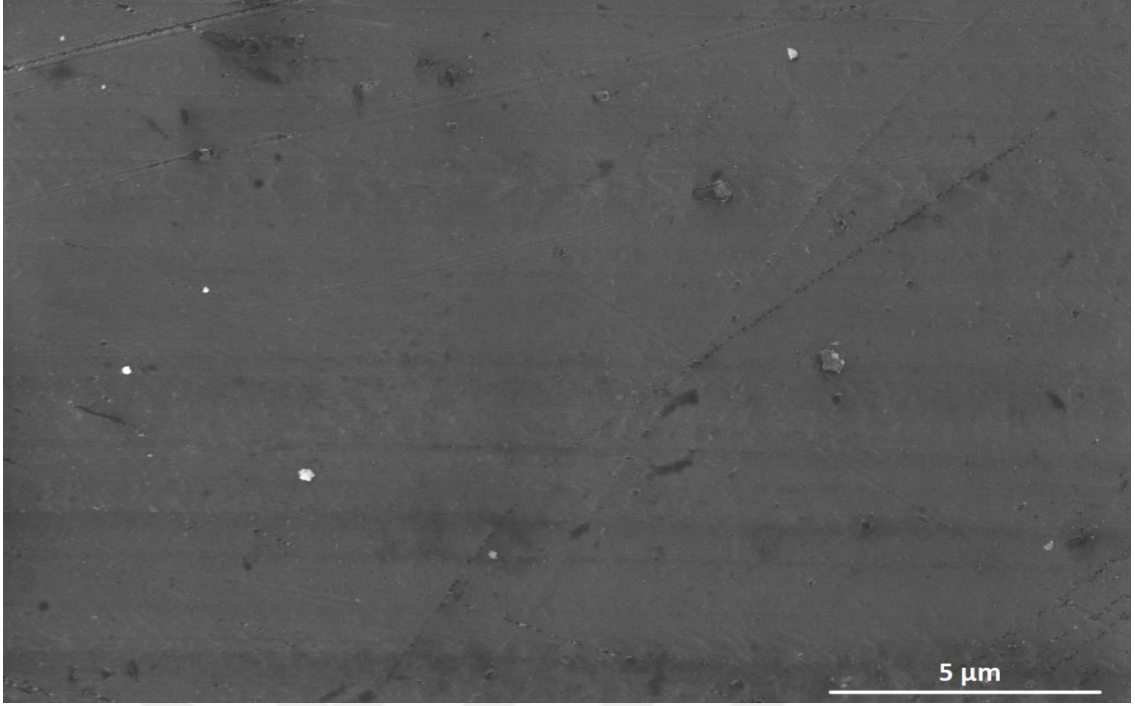
Şekil 5.14. Saf PVDF filmi ve PVDF/BT@PANI kompozit filmlerinin XRD spektrumları

5.2.3. PVDF ve kompozitlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

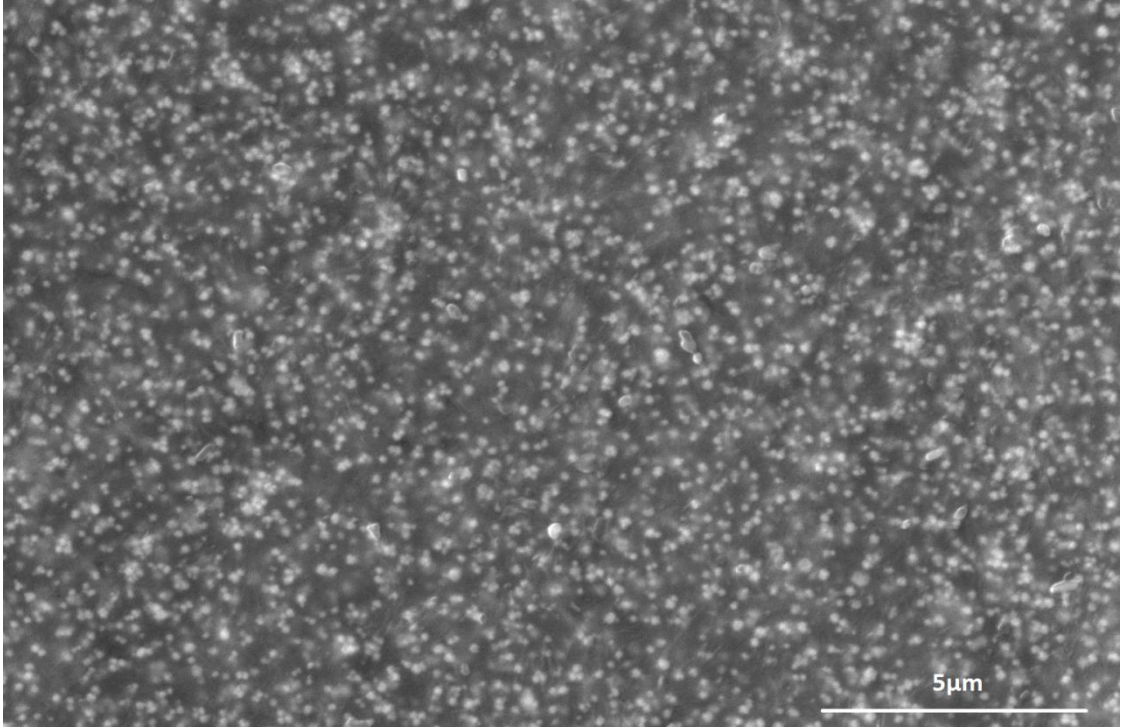
Partiküller ve matris arasındaki ara yüzey yapısının, termal, mekanik ve dielektrik özellikler gibi polimer esaslı nanokompozitlerin performanslarını etkileyen önemli bir etken olduğu bilinmektedir.

Nano partiküllerin polimer matrisinde dağılılabirliği ve karışabilirliği, SEM görüntüleri ile gözlemlenebilmektedir (You vd., 2017).

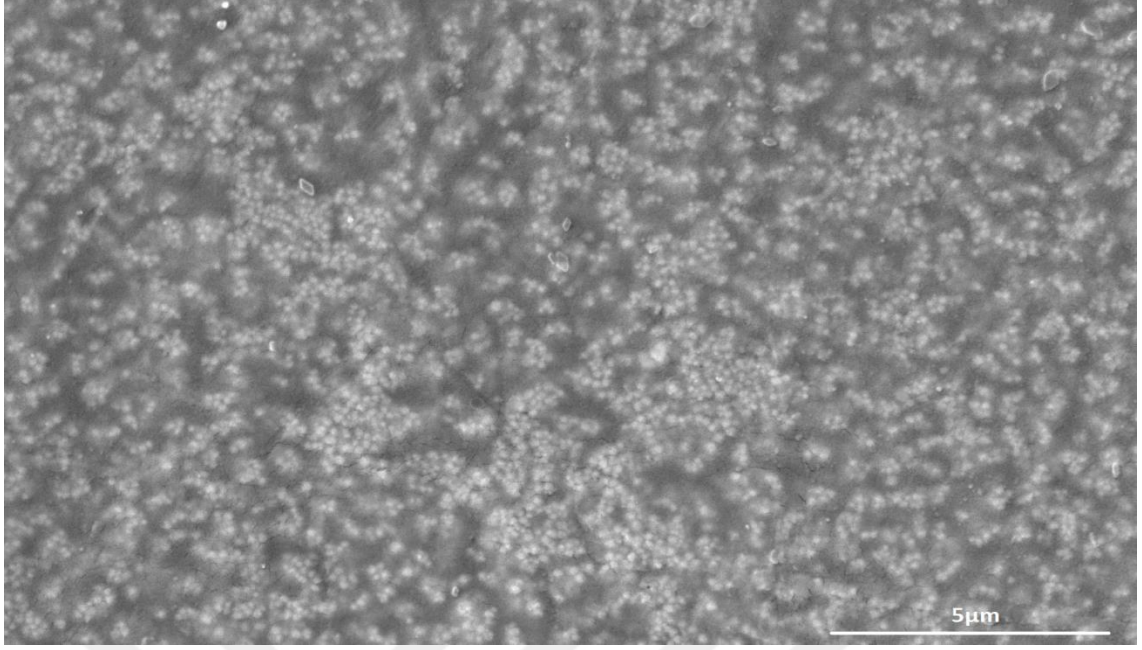
PVDF, PVDF/BT filmleri, PVDF/BT@PANI filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 5.15-5.21’de verilmiştir. Şekil 5.15’de saf PVDF’in morfolojisi incelendiğinde kompozitlere kıyasla yüzeyinin pürüzsüz olduğu görülmektedir.



Şekil 5.15. *Saf PVDF film SEM görüntüsü (x20000 büyütme)*



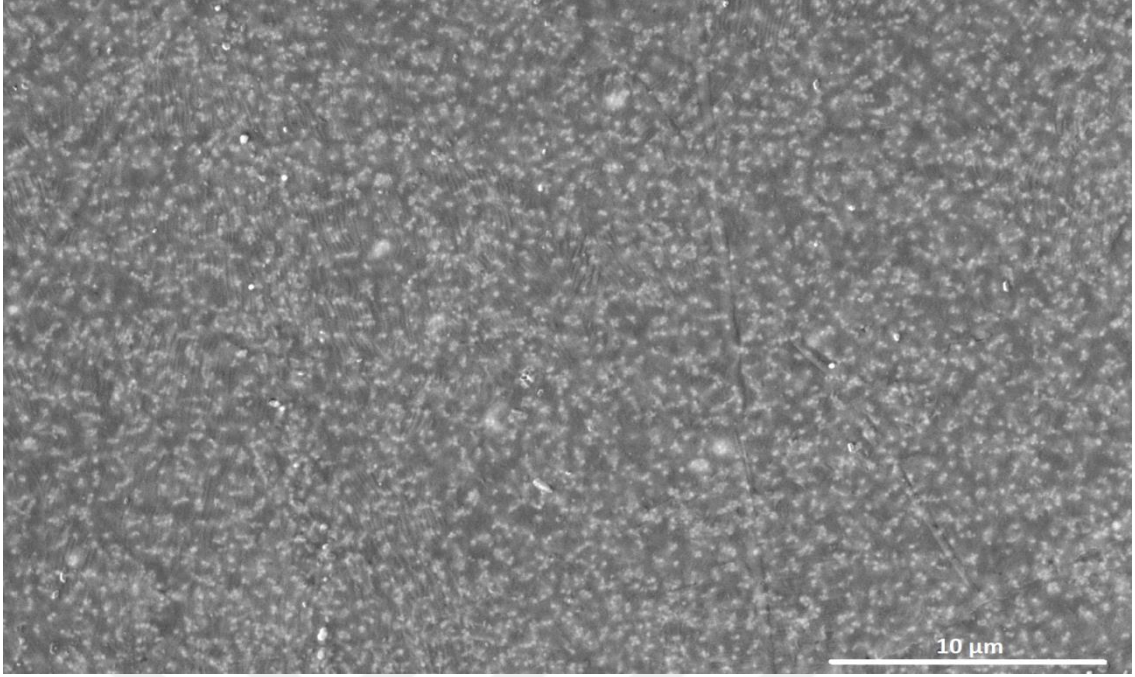
Şekil 5.16. *PVDF/BT10 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme)*



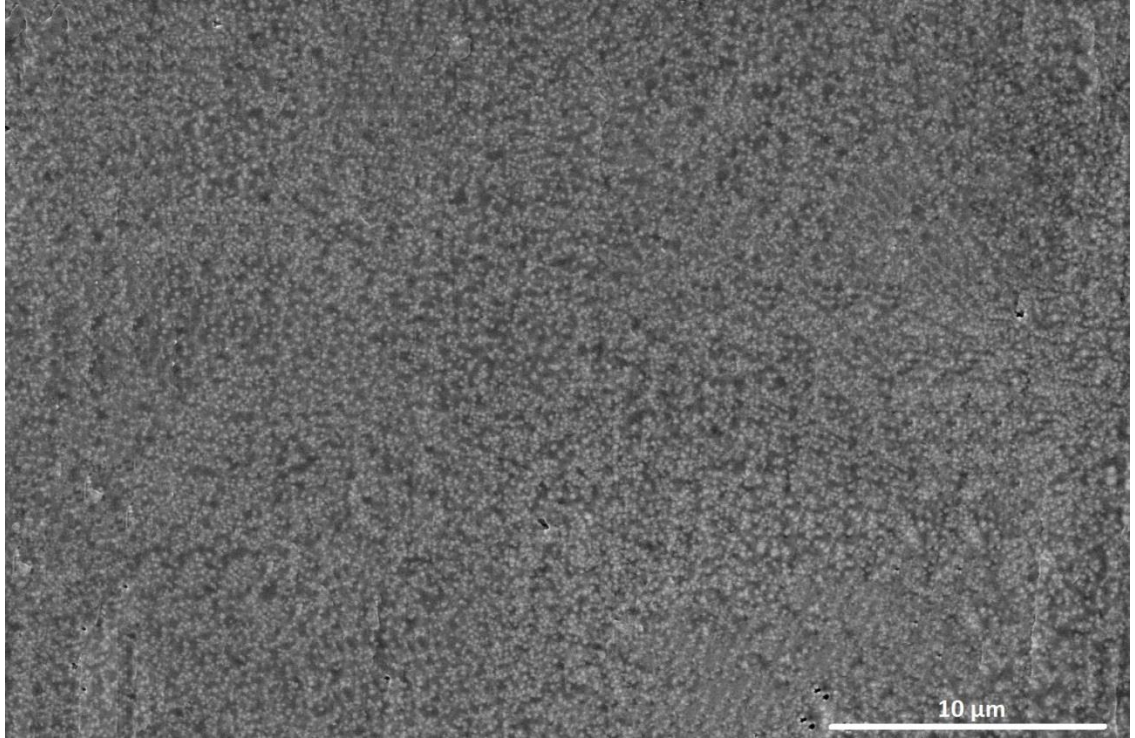
Şekil 5.17. PVDF/BT30 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme)

Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’de PVDF/BT kompozit filmlerinde PVDF matrisi içerisinde BT partikülleri görülmektedir. Bu nanokompozitlerde nanoparçacık aglomerleri de mevcuttur ve BT içeriğinin artışıyla aglomerlerin sayısı artmaktadır. Kompozitlerde giderek daha fazla BT nanoparçacığı bulunurken ve özellikle hacimce %30 BT nanoparçacıklı numunelerde BT içeriğinin artmasıyla nanoparçacıklar arasındaki mesafeler daha da yaklaşmıştır. PVDF’in güçlü elektron çeken fonksiyonel grubunun (C–F) varlığından dolayı BT, PVDF ile sıkı bir şekilde bağlanmaktadır (Zhu vd., 2014).

Genelde inorganik dolgu ve organik matris arasındaki zayıf uyumluluk nedeniyle BT’nin matrise dahil edilmesinin PVDF’nin yoğun yapısını bozduğunu ve böylece boşluk kusurlarının nanokompozitlerde oluştuğunu göstermiştir. Çözelti döküm yöntemiyle üretilen kompozit filmler için bu önemli bir problemidir. PVDF matrisinde BT nanoparçacıklarının hafif topaklanması gözlemlenebilmektedir.



Şekil 5.18. PVDF/BT-APS10 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme)

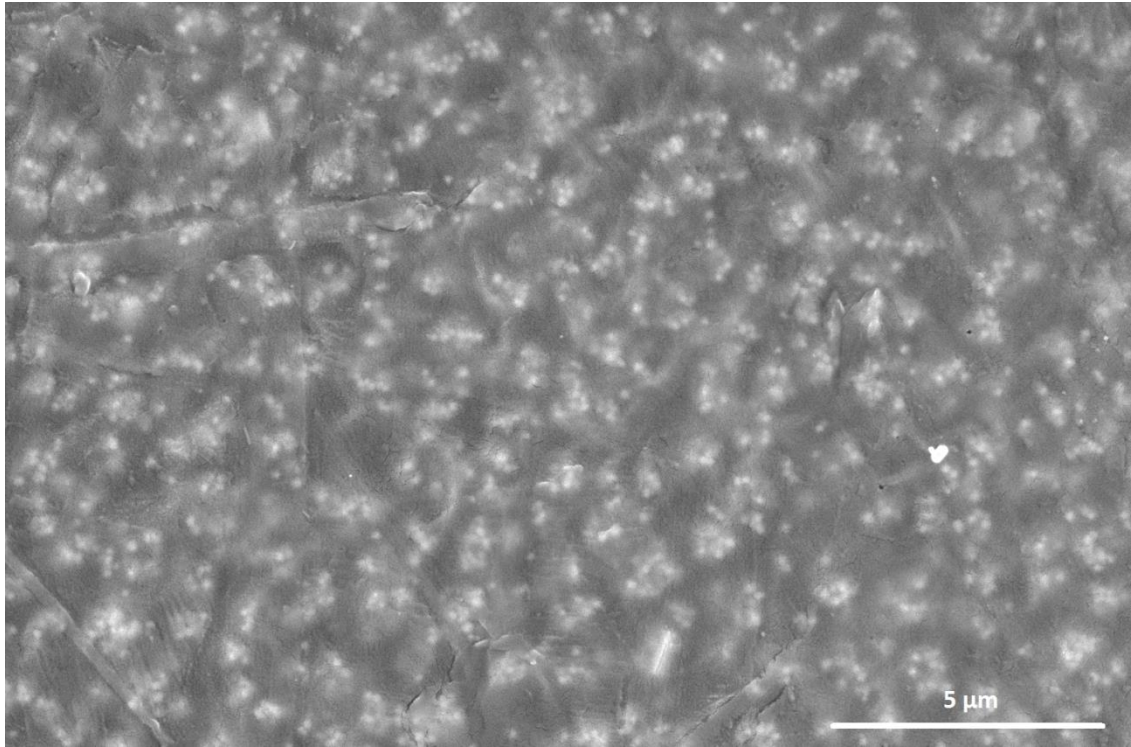


Şekil 5.19. PVDF/BT-APS30 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme)

Silanlı BT dolgulu filmlerini incelediğimizde silansız BT'li filmleri ile arasında çok büyük farklılıklar olmadığını gözlemlemekteyiz. Silanlı BT içeren nanokompozitin

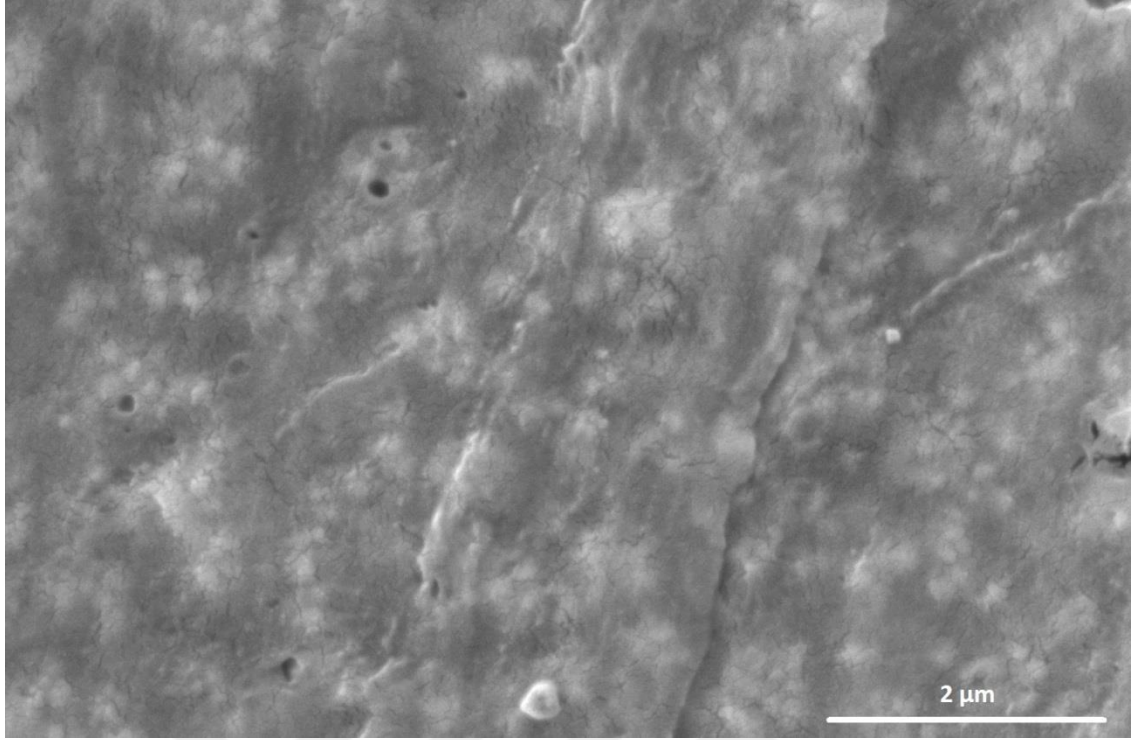
Şekil 5.18 ve 5.19’da kırılan yüzeylerindeki görüntüleri hemen hemen eşit şekilde matris boyunca dağılmaktadır. Ayrıca %10 katkıya göre, %30 katkılı fiimlerdeki BT yoğunluğu farkedilmektedir.

Şekil 5.20 ve 5.21’de verilen SEM görüntülerinde PANI ile kaplanmış BT’nin PVDF’e eklenmesi ile elde edilen kompozitler görölmektedir. BT@PANI partiküllerinin PVDF ile örtölü olduğu anlaşılmaktadır. Bunlar küçük tepeliklerin oluşmasına sebebiyet vermektedir.



Şekil 5.20. PVDF/BT@PANI10 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme)

Son olarak Şekil 5.21’de PVDF içerisinde %30 BT@PANI içeren kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüde siyah boşluklar ve aglomerler göze çarpmaktadır.



Şekil 5.21. PVDF/BT@PANI30 kompozit filmi SEM görüntüsü (x20000 büyütme)

Yüzey modifikasyonu ve in-situ polimerizasyonu işlemleri sonucu BT, PVDF/BT-APS, PVDF/BT@PANI nanoparçacıkları PVDF matris içinde küçük derişimlerde homojen olarak dağıldıkları SEM analiz sonuçlarından tespit edilmiştir.

5.2.4. PVDF ve kompozitlerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları

Tez çalışması kapsamında hazırlanan nanokompozitlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetikleri, DSC analizinden elde edilen veriler kullanılarak Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik modelleri ile çalışılmıştır. Örneklerin aktivasyon enerjileri Kissinger ve Takhor matematiksel modelleri ile çekirdeklenme aktiviteleri ise Dobrev ve Gutzow modeli kullanılarak belirlenmiştir. 16 adet hazırlanmış numuneye izotermal olmayan çalışma kapsamında ısıtma-soğutma-ısıtma programları uygulanmıştır. Örneklerin öncelikle termal geçmişi silinmiş daha sonra çeşitli hızlarda soğutulmuş kristalizasyon kinetikleri incelenmiştir.

Örnekler, belirli sabit hızlarda erime noktası üzerinde bir sıcaklığa ısıtıldığında polimerin tamamen erimesi sağlanmış, soğutma esnasında heterojen kristal çekirdeklenmelerinden kaçınmak ve eriyik fazda kararlılığı sağlamak için beş dakika bu sıcaklıkta tutulmuş ve sonra sabit hızlarda soğutulmuştur.

Numunelerin çeşitli soğutma hızlarına bağlı olarak kristalizasyon başlangıç sıcaklıkları, kristallenme pik sıcaklıkları ve kristallenme dereceleri Tablo 5.1’de gösterilmiştir. $\%X_c$, kristallenme derecesi, ikinci ısıtma eğrilerinden belirlenmiş ve buna bağlı olarak kristalinite değerleri Eşitlik 2.12’deki formül ile hesaplanmıştır. Soğutma döngüsünden ise kristallenme sıcaklığı (T_c) ve örneklerin yarılanma süreleri elde edilmiştir. Saf PVDF’ ait erime sıcaklığı (T_m) 169°C, kristallenme sıcaklığı da (T_c) soğutma hızlarına bağlı olarak yaklaşık 140°C ölçülmüştür.

Kristallenme sıcaklığı soğutma hızına bağlı olarak, soğutma hızının artmasıyla tüm numuneler için azalmaktadır. Kristallenme süreci zamana bağlı olduğundan, daha düşük soğutma hızları, makromoleküler zincirlere yapılarını değiştirmeleri için yeterli zaman, çekirdeklenme ve kristallenme için daha uzun bir zaman sağlar. Yarılanma süreleri de artan soğutma hızı ile azalmaktadır. PVDF zincirlerinin kendi konformasyonel düzenine geçmesi için zamanı, soğutma hızının artması ile azaldığından dolayı kristalizasyon başlangıç sıcaklıkları daha düşük değerlere kaymıştır.

Düşük soğutma hızlarında, kristallenmenin başlama ve bitiş sıcaklıkları arasında, çoğu yarı kristalin polimer kristallerini büyütmek için daha çok zaman harcayarak gerekli hareketi sağlarlar (Gumus vd., 2012). Bu arada kristalizasyonu başlatan embriyo kristaller oluşur. Ancak tersi durumda yüksek soğutma hızlarında yani eriyik halden hızlı bir şekilde soğutulan polimer molekülleri soğutma hızını takip edemez (Kodal, 2014).

PVDF polimer matrisine ilave edilen BT, kristalizasyonu yüksek sıcaklıklara taşıyıp yarılanma sürelerinin artmasını sağlayarak kompozitlerin kristalizasyonunu da geciktirmiştir. Bu da yüksek soğutma hızlarının kristallenme hızını arttırdığını göstermektedir (Wang ve Ding, 2020). BT-APS ve BT@PANI ilavesi ile birlikte PVDF’in kristallenme sıcaklığı yüksek değerlere kaymıştır. Artan BT miktarıyla yüksek soğutma hızlarında bile PVDF’in kristallenmesinin azaldığı görülmektedir. Yarı kristal polimerler eriyikten hızla soğutulduklarında, genellikle kristalizasyonu başlatmak için daha fazla soğutmanın gerekli olduğu kabul edilir (Sánchez, Redondo, González-Benito, 2015). Ayrıca BT’nin eklenmesi, yüksek soğutma hızlarına doğru PVDF’in kristallenme hızını artırırken, kristallenme derecesini düşürmesinin nedeni morfolojik bakımdan düzensiz kristallerin oluşmasıdır.

PVDF/BT-APS kompozitlerinde BT-APS derişimi arttıkça kristallenme derecesinde azalmalar devam etmiştir. Artan derişimle kristallenmeye başlangıç sıcaklıklarında belirgin farklılıklar görülmemiş ancak soğutma hızının artmasıyla kristalizasyon başlangıç sıcaklıkları ve kristallenme sıcaklıkları düşmüştür.

PVDF/BT@PANI kompozitlerine bakıldığında BT@PANI'nin PVDF matrisindeki varlığı kristalizasyon derecesini düşürmektedir. Bu düşüş saf BT ve silanlı BT içeren kompozitlere nazaran daha yüksektir. BT@PANI miktarının PVDF matrisinde artması soğutma hızının da artmasıyla kristallenme derecesinde belirgin düşüşler meydana getirmiştir.

Tablo 5.1. PVDF, PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI nanokompozitlerinin farklı soğutma ve ısıtma hızlarında elde edilmiş DSC verileri

Numune	Soğutma Hızı (β , °C/dk)	$T_{c,onset}$ (°C)	T_c (°C)	$t_{1/2}$	X_c (%)
PVDF	2,5	150,56	145,62	2,28	52,38
	5	148,31	143,75	1,38	
	10	146,96	141,65	0,78	
	20	144,27	139,49	0,41	
PVDF/BT-5	2,5	152,6	147,87	1,72	47,57
	5	151,56	145,64	1,46	
	10	150,9	143,26	0,80	
	20	148,4	141,04	0,43	
PVDF/BT-10	2,5	156,06	147,62	3,25	46,23
	5	154,94	144,92	1,71	
	10	153,13	142,24	1,04	
	20	150,21	140,03	0,59	
PVDF/BT-15	2,5	156,96	147,08	3,07	44,09
	5	155,16	144,49	2,50	
	10	152,68	142,06	0,98	
	20	150,28	140,02	0,56	
PVDF/BT-20	2,5	157,16	146,13	3,16	40,59
	5	155,16	144,31	1,82	
	10	152,68	141,39	1,01	
	20	152,01	139,69	0,59	
PVDF/BT-30	2,5	157,21	144,57	3,33	39,69
	5	153,36	144,11	1,33	
	10	152,91	141,07	0,94	
	20	149,75	140,31	0,56	

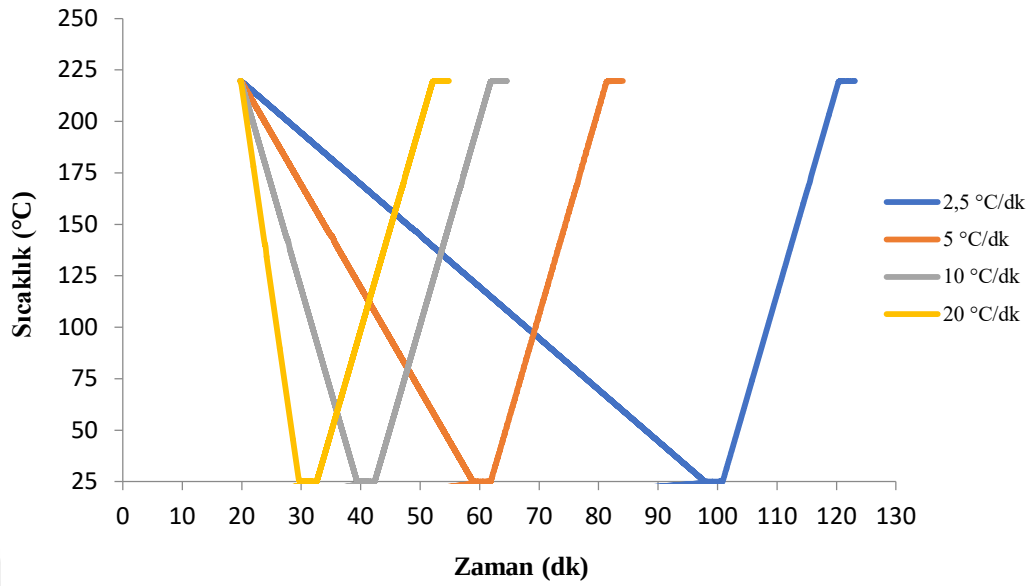
Tablo 5.1.'in devamı

PVDF/BT-APS5	2,5	152,11	147,04	1,70	40,91
	5	148,95	145,01	1,31	
	10	146,82	143,11	0,62	
	20	145,23	140,89	0,38	
PVDF/BT-APS10	2,5	152,12	148,07	2,02	39,61
	5	151,43	146,24	1,25	
	10	148,5	143,86	0,64	
	20	146,82	141,37	0,38	
PVDF/BT-APS15	2,5	154,6	148,34	2,20	38,04
	5	149,75	145,79	1,29	
	10	147,35	143,26	0,75	
	20	146,91	141,51	0,41	
PVDF/BT-APS20	2,5	153,74	148,01	2,0	36,89
	5	152,11	145,52	1,13	
	10	147,59	143,2	0,58	
	20	144,88	140,63	0,30	
PVDF/BT-APS30	2,5	152,41	147,62	2,33	34,08
	5	150,76	145,36	1,16	
	10	147,14	142,19	0,67	
	20	146,46	140,49	0,44	
PVDF/BT@PANI5	2,5	153,69	147,41	2,53	43,54
	5	149,85	145,48	1,01	
	10	148,5	143,49	0,66	
	20	145,33	141,18	0,36	
PVDF/BT@PANI10	2,5	148,17	154,8	2,58	36,72
	5	145,96	153,24	1,38	
	10	143,87	151,66	0,76	
	20	141,69	148,27	0,53	
PVDF/BT@PANI15	2,5	156,9	152,34	2,59	38,03
	5	152, 79	148,54	1,34	
	10	150,08	144,15	0,78	
	20	149,9	143,62	0,42	
PVDF/BT@PANI20	2,5	155,05	150,16	2,40	32,26
	5	151,43	147,51	1,18	
	10	148,95	144,66	0,63	
	20	146,91	142,21	0,36	
PVDF/BT@PANI30	2,5	153,79	149,44	2,56	31,58
	5	148,72	145,79	0,98	
	10	148,5	144,13	0,65	
	20	143,3	139,64	0,50	

Nanokompozitlerin yarılanma sürelerinde katkı oranının artması ile $t_{1/2}$ değerlerinde genel olarak azalma eğilimi vardır. Ancak BT15, BT30, BT-APS30 ve BT@PANI30 katkılı nanokompozitlerde $t_{1/2}$ değerlerinde yükselmeler gözlemlenmiştir. Bunun nedeni yüksek derişimde katkı ilavesi ile topaklaşma eğilimi görölmesi olabilir. Bu da kristallenmeyi geciktirmiş olabilir. Genel olarak, verilen bir soğutma hızında hem silanlanmış hem de yüzeyi PANI ile kaplanmış BT varlığında PVDF'nin kristalizasyon yarılanma sürelerinin azaldığı görölmektedir.

Silanlı ve PANI kaplı BT katkılarının saf BT'ye nazaran daha fazla kristallenmeyi düşürdüğü görölmektedir. Artan derişimleri ile PVDF için kristallenme derecesinin azalması gözlemlenmektedir. Buna benzer bir çalışma Ye ve arkadaşları tarafından yapılmış olup, tetradesilfosfonik asit (TDPA)-BaTiO₃ nanoparçacıklarının içeriği arttıkça numunedeki PVDF'in kristallenme derecesi belirgin bir şekilde azalmıştır. Bu durum, TDPA-BaTiO₃ nanoparçacıklarının heterojen çekirdeklenmesinin, PVDF makromoleküler zincir segmentlerinin hareketi üzerindeki etkisi ile açıklanmakta ve PVDF matris ve nanoparçacıkların muhtemelen tek bir yapı gibi davrandığı, bunun da yüksek hacimli nanopartikül ilavesi ile PVDF'in kristallenmesinin azalmasına yol açtığı şeklinde açıklanmıştır. Literatürde yapılan farklı çalışmalarda karbon siyahı, silika ve karbon nanolifler gibi bazı dolgu maddelerinin polimerin kristal fraksiyonunu arttırdığı belirtilmiştir (Costa vd., 2009; Zhang vd., 2007; Kim, Ahn ve Hirai, 2003). Sabit polimer matrisi üzerine eklenen nanopartiküller, bu çalışmada heterojen çekirdeklendirici ajanlar yerine sadece çekirdeklendirici ajan olarak hareket etmişlerdir. Bu durum, nanopartiküllerin varlığının PVDF'in kristalizasyonu üzerinde karmaşık bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (Ye, Shao ve Zhen, 2013).

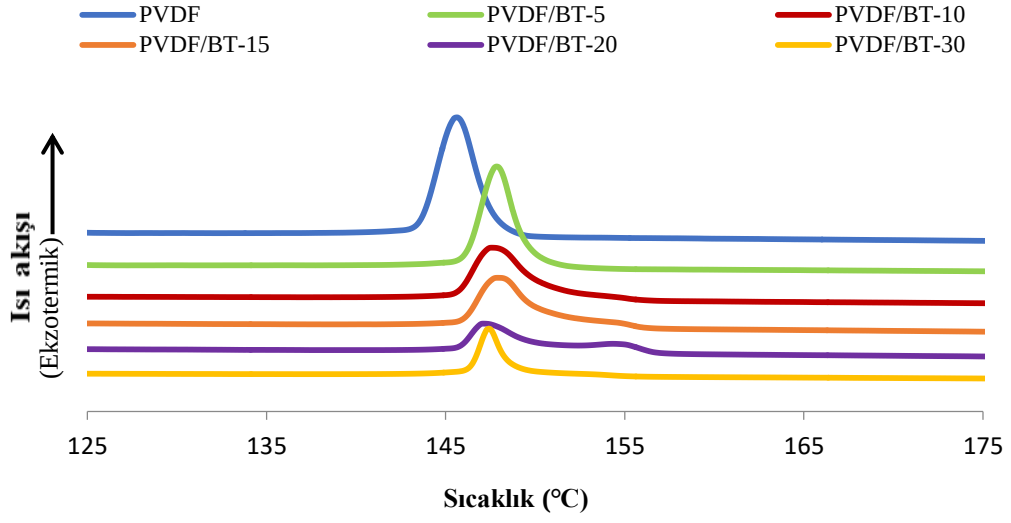
Şekil 5.22'de numunelere uygulanan 2,5/5/10/20°C/dk hızlarda soğutma ve sabit hızda 10°C/dk hız ile ikinci ısıtma sıcaklık-zaman genel grafiği verilmiştir. Tüm numunelere aynı işlem uygulanmıştır.



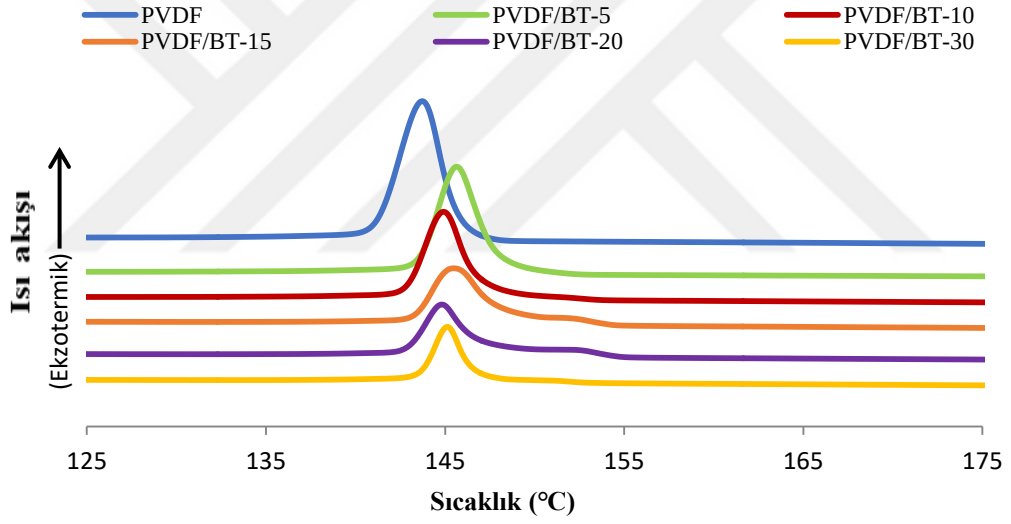
Şekil 5.22. 2,5/5/10/20°C/dk ile soğutma ve 10°C/dk ile ikinci ısıtma

Şekil 5.23-5.34’de sıcaklık-zaman grafiği saf PVDF, PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI katkılı PVDF, nanokompozitlerinin çeşitli soğutma hızlarında elde edilmiş izotermal olmayan kristalizasyon DSC termogramları gösterilmektedir. DSC termogramlarının daha iyi anlaşılabilmesi için sıcaklık aralığı daraltılarak verilmiştir.

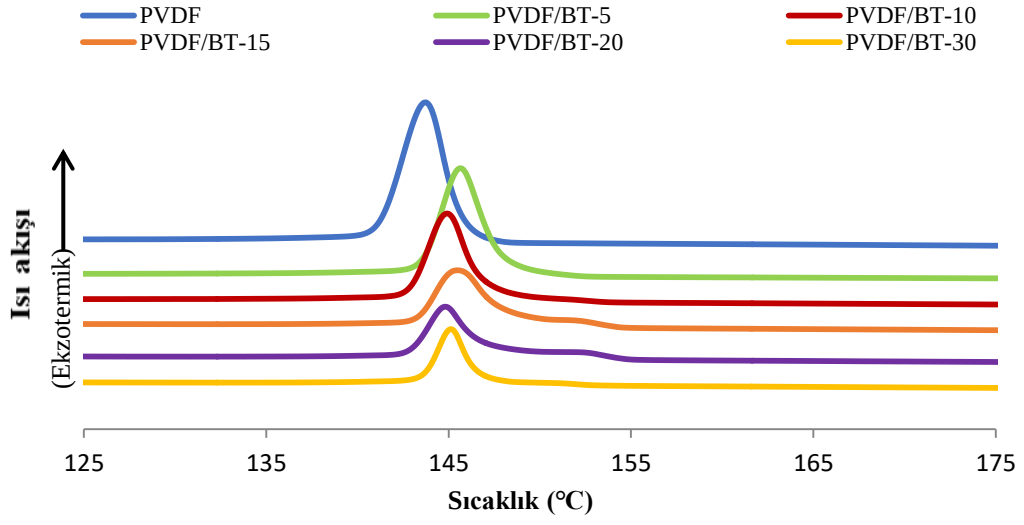
Farklı soğutma hızlarında elde edilen eriyikten kristalizasyon pik sıcaklıkları soğutma sırasında BT derişimleri ile doğru orantılı olarak düşük sıcaklıklara kaymıştır. Bununla beraber, soğutma hızının artmasıyla bütün örneklerin kristalizasyona başlama sıcaklıklarının (T_{onset}) düşük sıcaklık değerlerine kaydığı görülmektedir (Tablo 5.1). PVDF/BT filmleri için derişim artışı ile T_c değerlerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Ancak, saf PVDF ile kıyaslandığında modifiye edilmiş BT içeren nanokompozitlerin soğutma sırasında daha düşük sıcaklıklarda kristallenmeye başladıkları da görülmektedir. Bu da kristallenmeyi geciktirdiklerini göstermektedir.



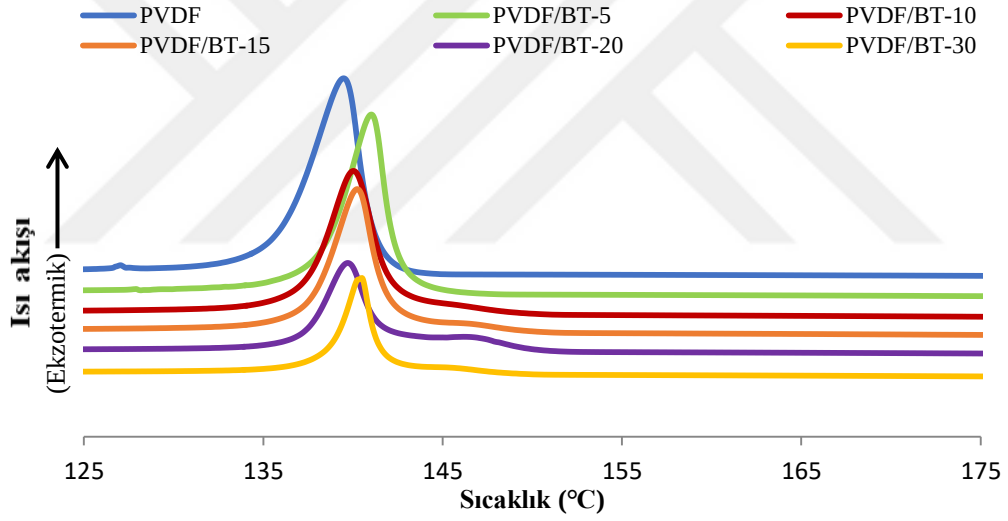
Şekil 5.23. PVDF ve PVDF/BT kompozitlerinin 2,5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



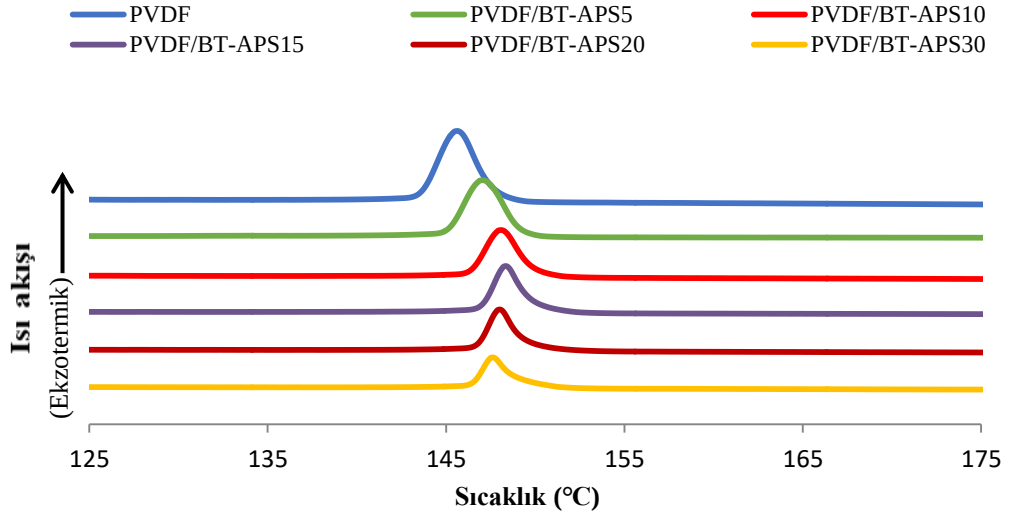
Şekil 5.24. PVDF ve PVDF/BT kompozitlerinin 5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



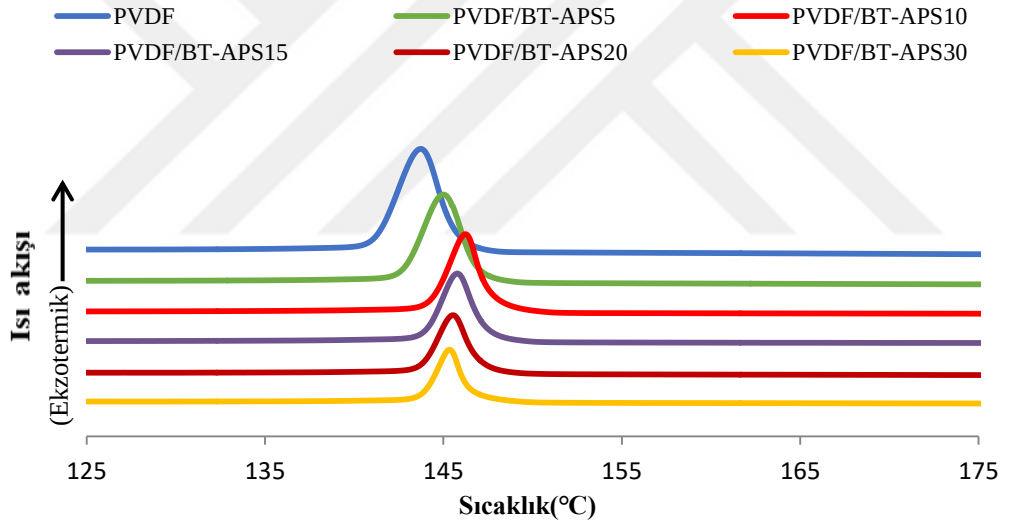
Şekil 5.25. PVDF ve PVDF/BT kompozitlerinin 10 °C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



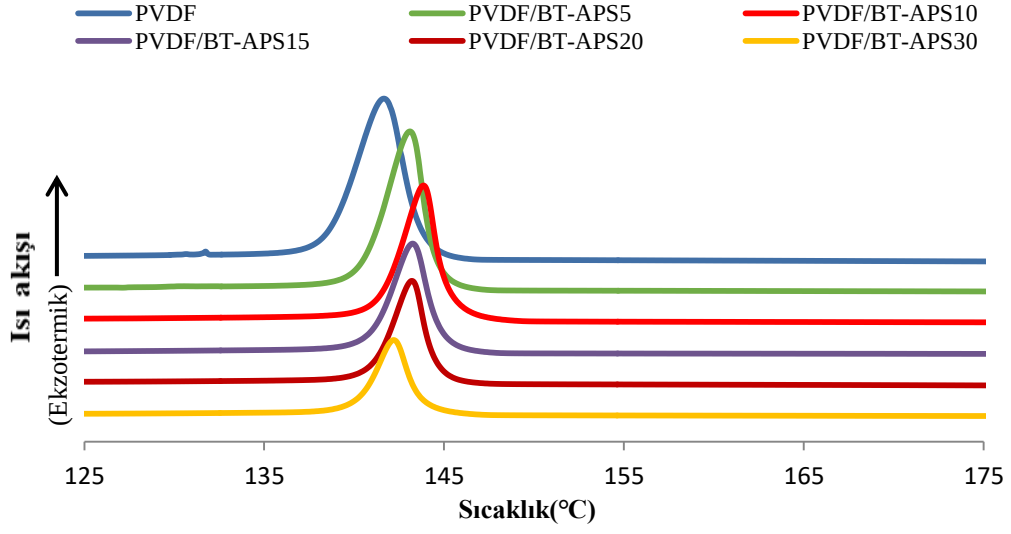
Şekil 5.26. PVDF ve PVDF/BT kompozitlerinin 20 °C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



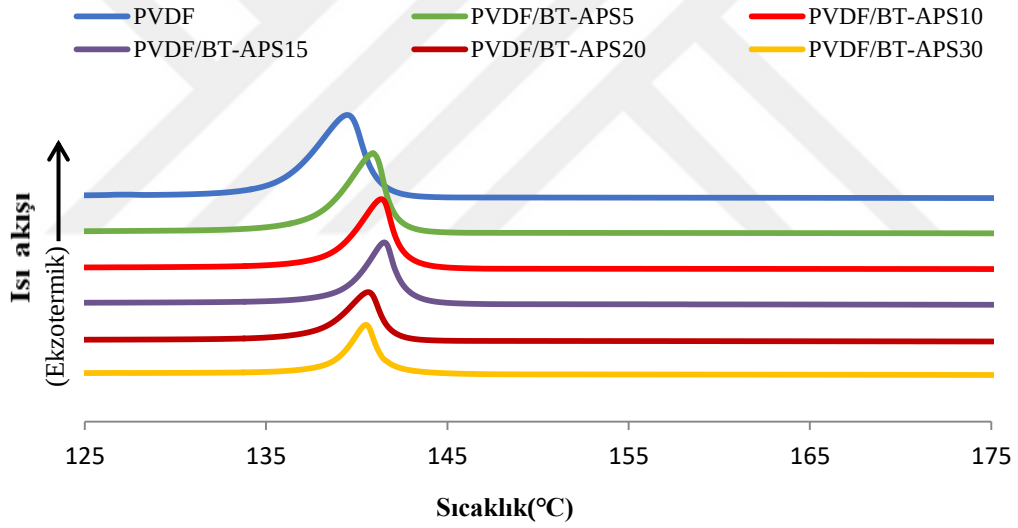
Şekil 5.27. PVDF ve PVDF/BT-APS kompozitlerinin 2,5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



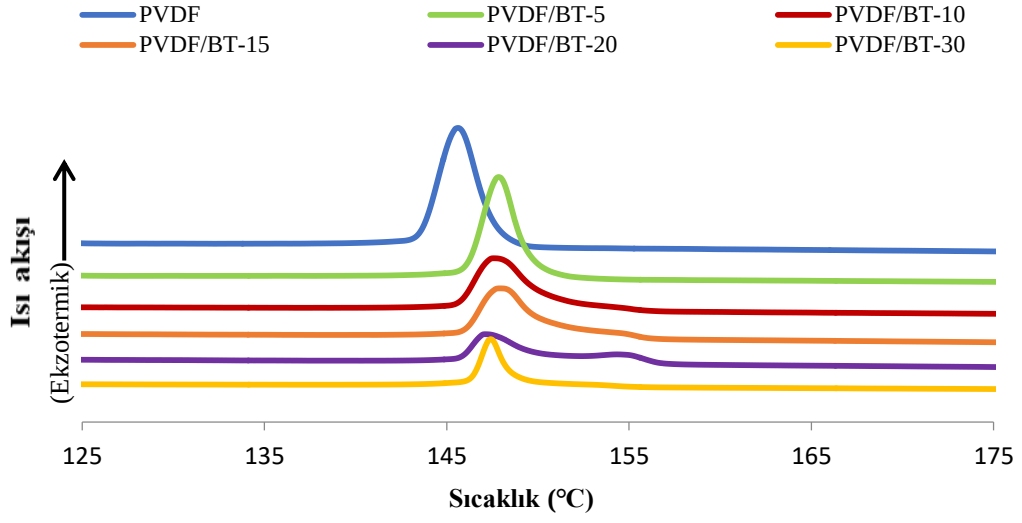
Şekil 5.28. PVDF ve PVDF/BT-APS kompozitlerinin 5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



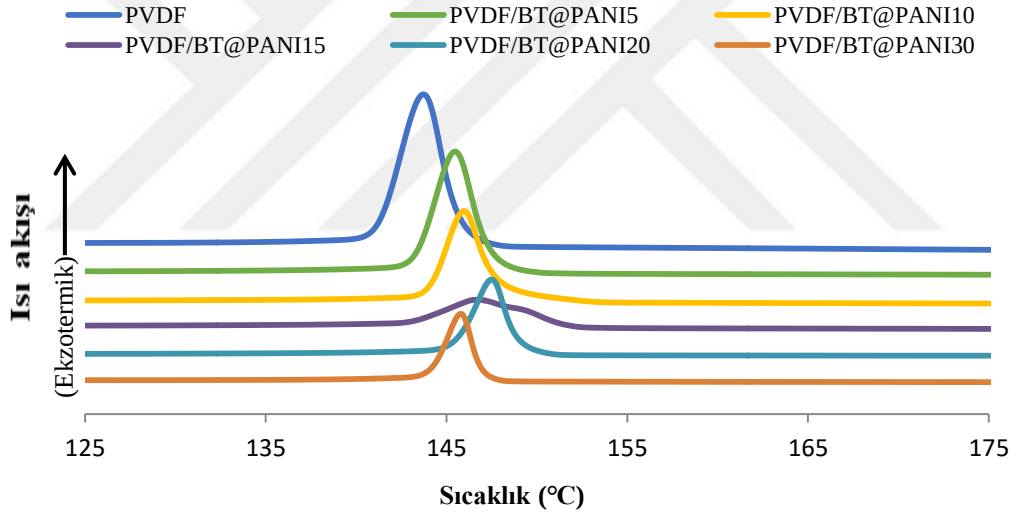
Şekil 5.29. PVDF ve PVDF/BT-APS kompozitlerinin 10°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



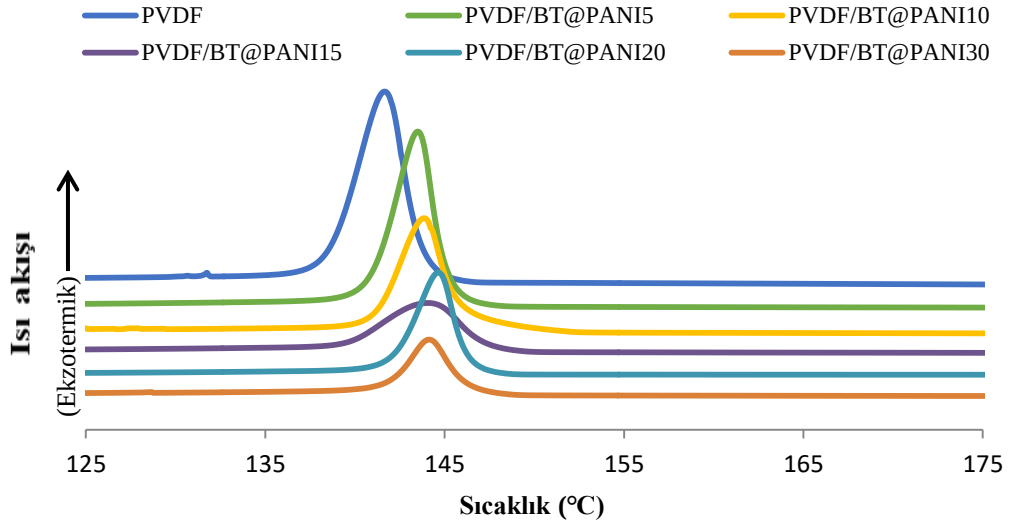
Şekil 5.30. PVDF ve PVDF/BT-APS kompozitlerinin 20°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



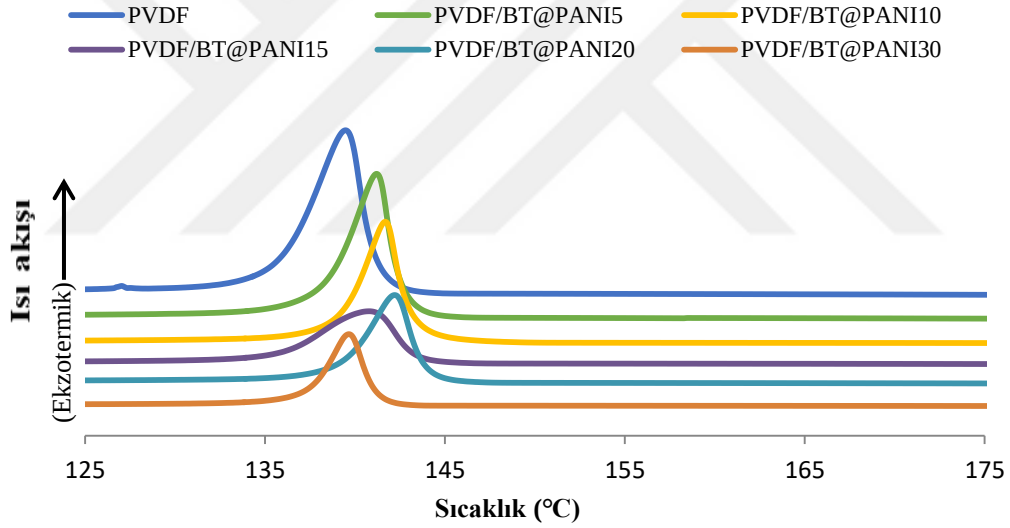
Şekil 5.31. PVDF ve PVDF/BT@PANI kompozitlerinin 2,5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 5.32. PVDF ve PVDF/BT@PANI kompozitlerinin 5°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 5.33. PVDF ve PVDF/BT@PANI kompozitlerinin 10°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları

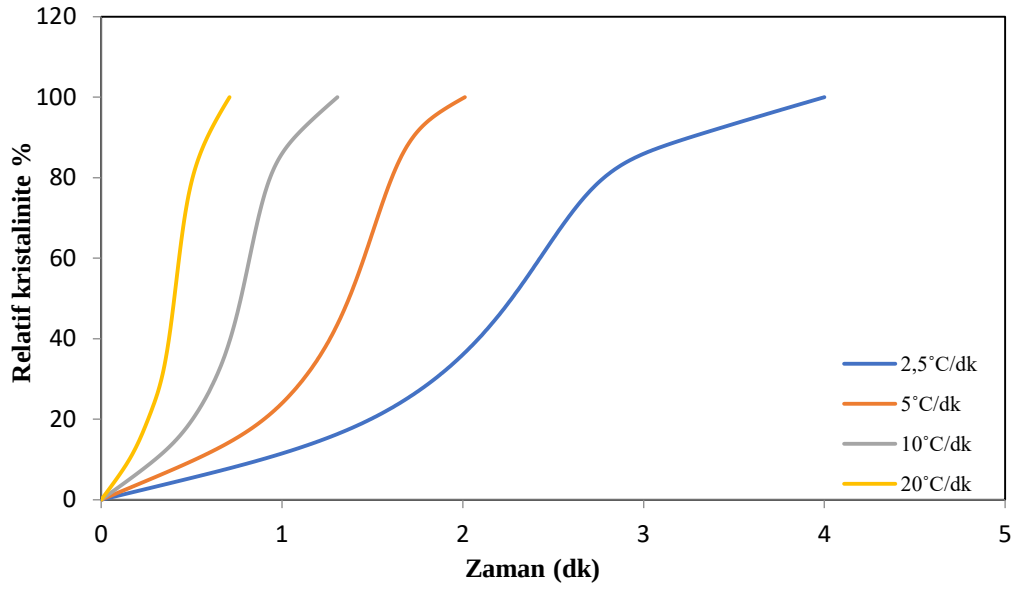


Şekil 5.34. PVDF ve PVDF/BT@PANI kompozit filmlerinin 20°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları

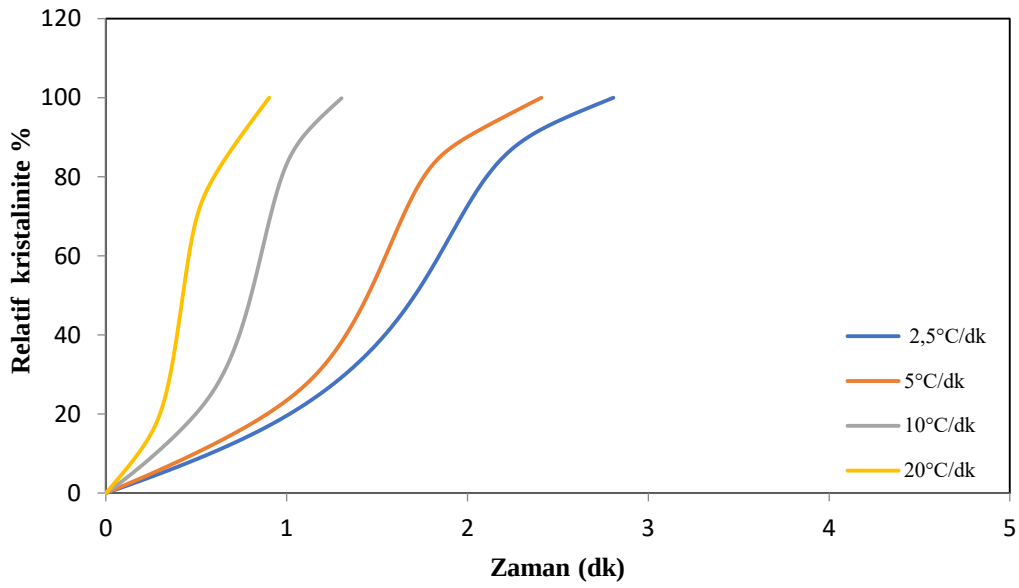
Şekillerdeki BT@PANI grafiklerinde, BT'nin PANI ile kaplanarak PVDF matrisine ilave edilmesi de BT ve BT-APS gibi kristallenmeyi geciktirmiştir. Grafikteki T_c değerlerinin BT derişiminin de artması ile daha yüksek sıcaklıklara kayması bunu desteklemektedir.

Farklı soğutma hızlarında kristallenen saf PVDF ve kompozitlerin relatif kristalinite-zaman eğrileri Şekil 5.35-5.50 arasında gösterilmektedir. Relatif kristalinite eğrilerinde, eğrilerin “S” şeklinin başlangıç kısmındaki doğrusal olmayan bölüm kristalizasyon proseslerinin çekirdeklenme adımını ifade etmektedir. Her eğride

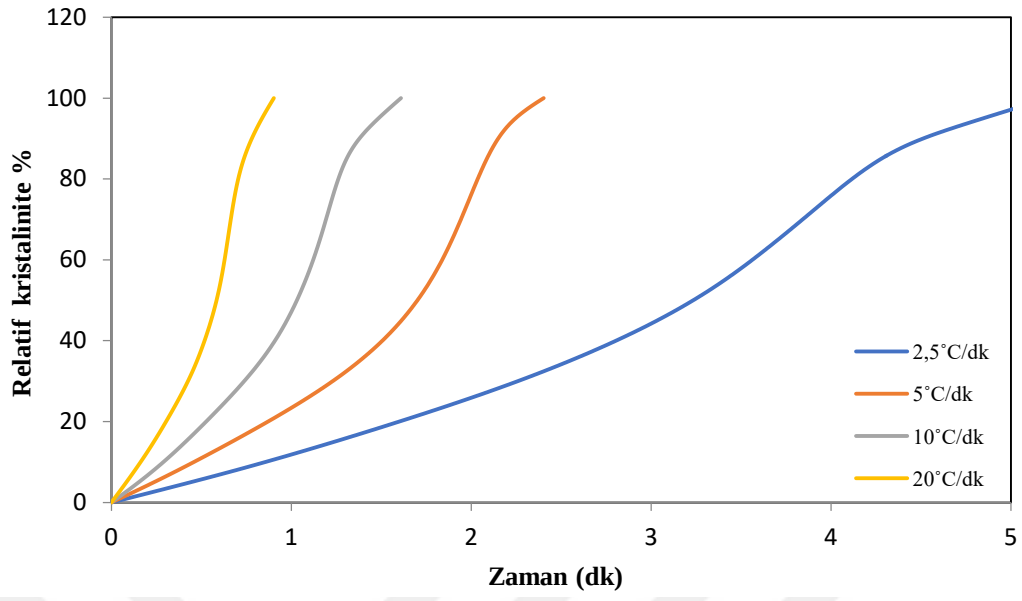
doğrusal kısım birincil kristalizasyonu ve doğrusal olmayan kısım ikincil kristalizasyonu diğer bir ifadeyle sferülit büyümesini göstermektedir.



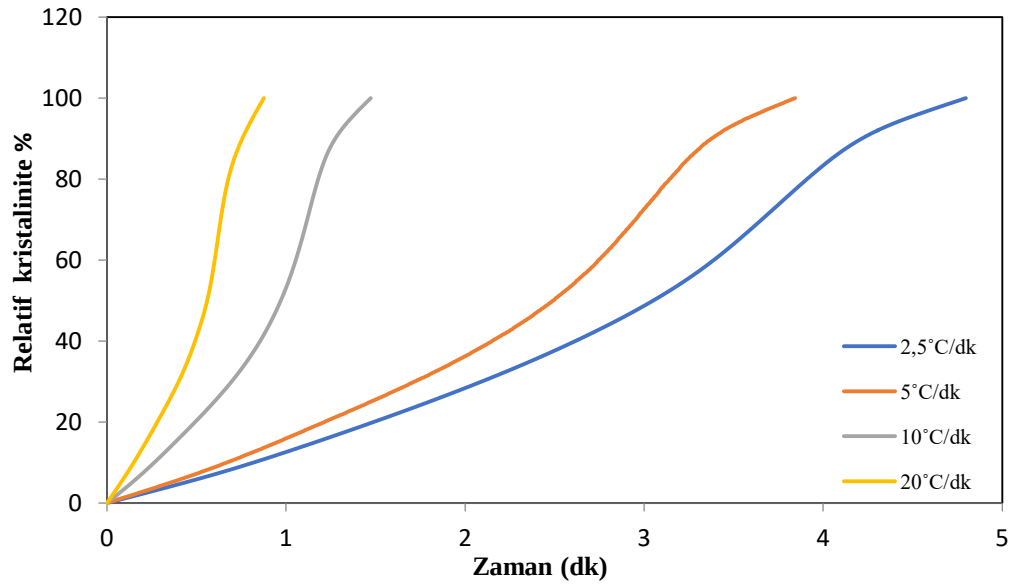
Şekil 5.35. Saf PVDF filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



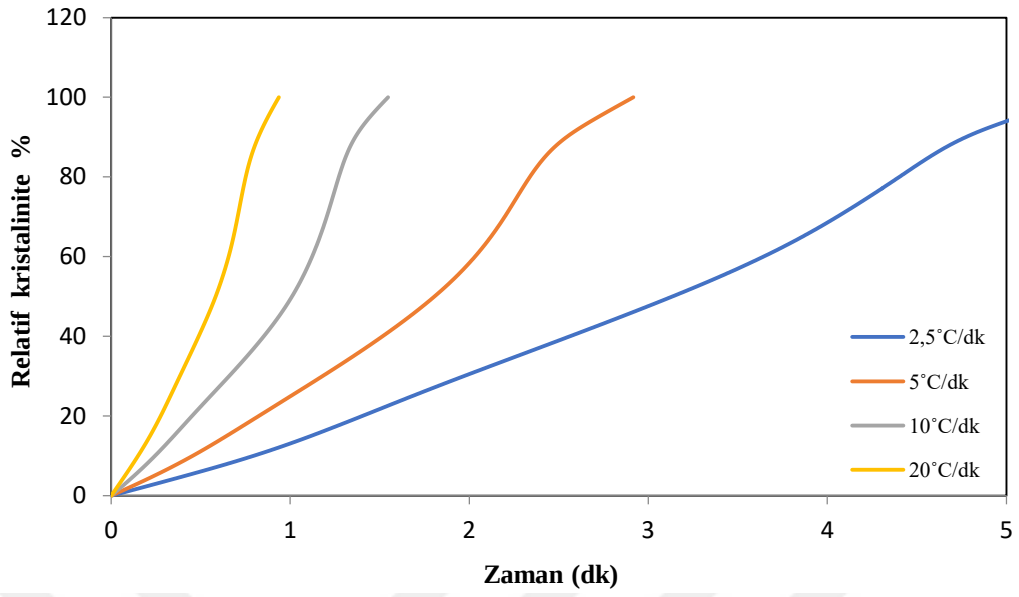
Şekil 5.36. PVDF/BT5 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



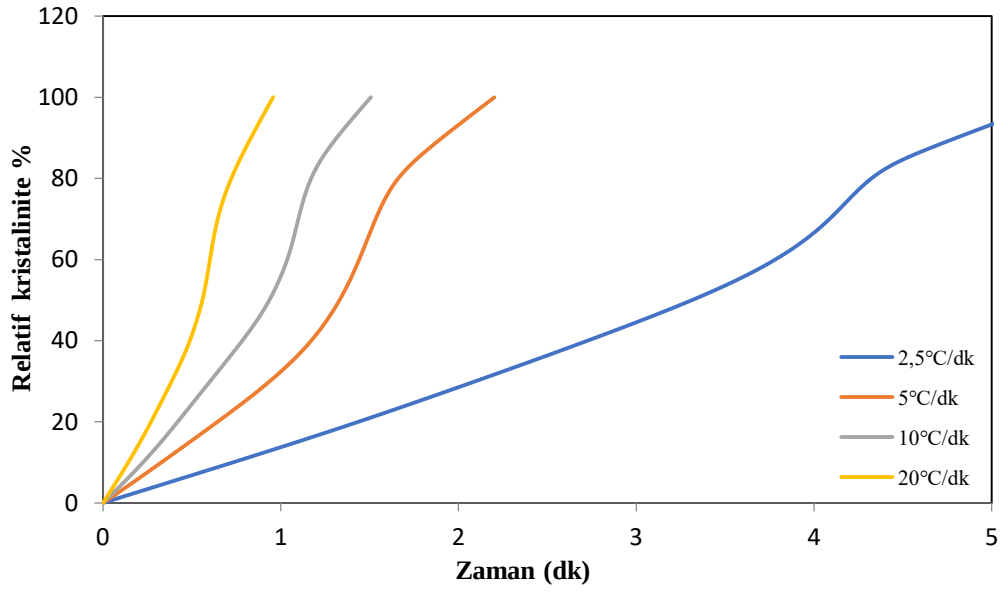
Şekil 5.37. PVDF/BT10 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



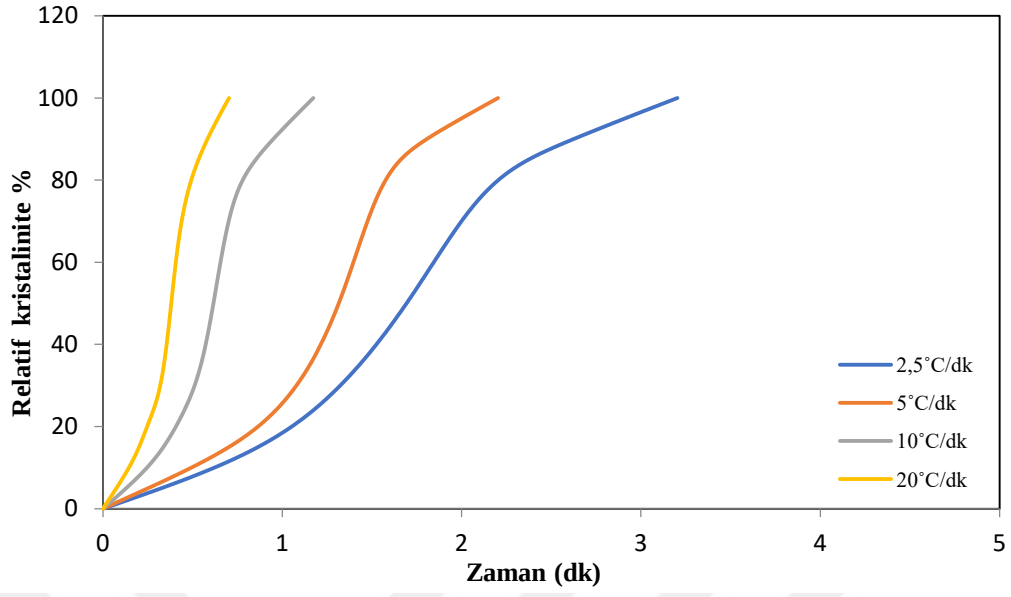
Şekil 5.38. PVDF/BT15 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



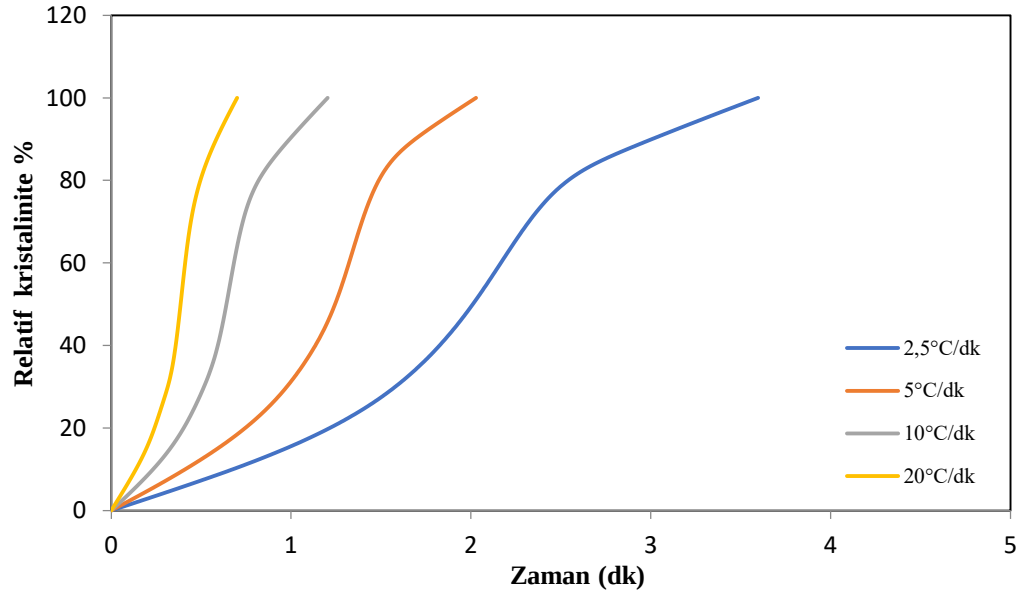
Şekil 5.39. PVDF/BT20 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



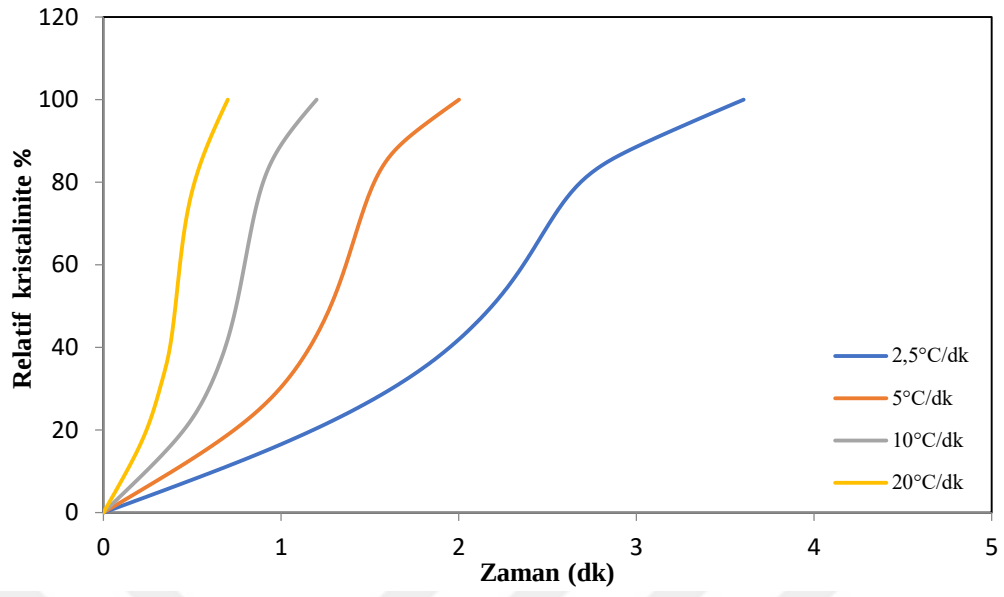
Şekil 5.40. PVDF/BT30 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



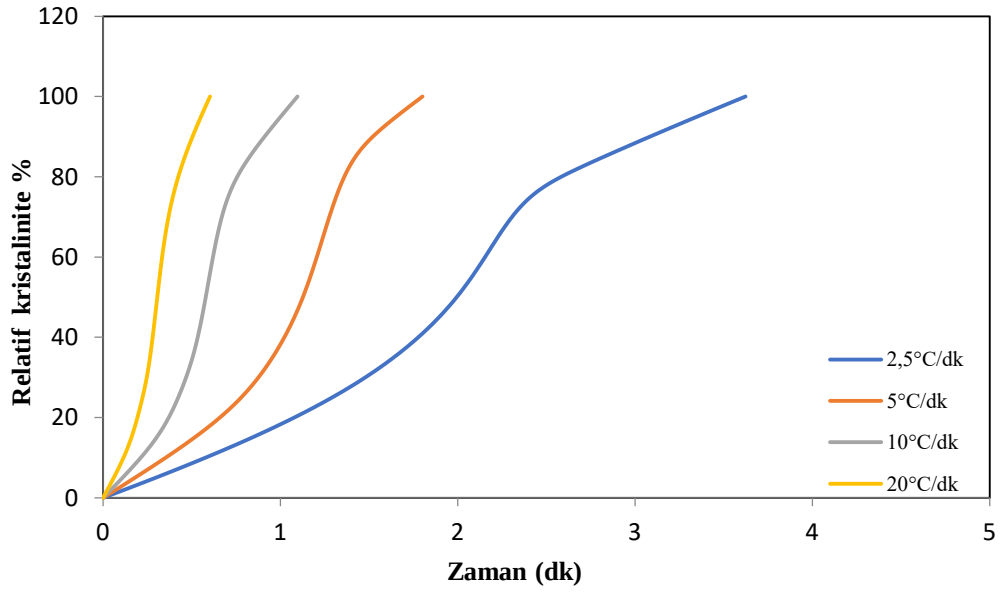
Şekil 5.41. PVDF/BT-APS5 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



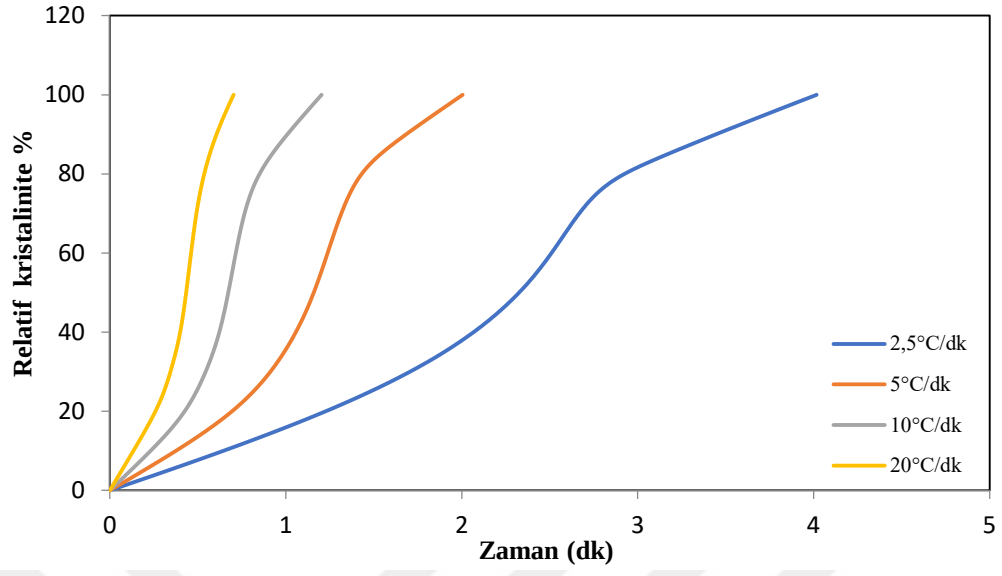
Şekil 5.42. PVDF/BT-APS10 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



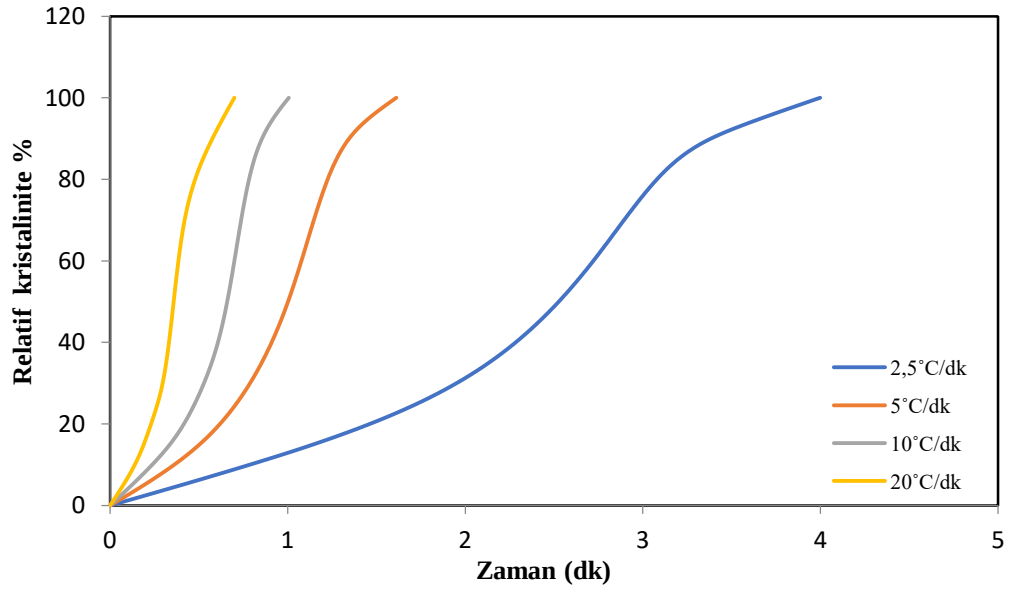
Şekil 5.43. PVDF/BT-APS15 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



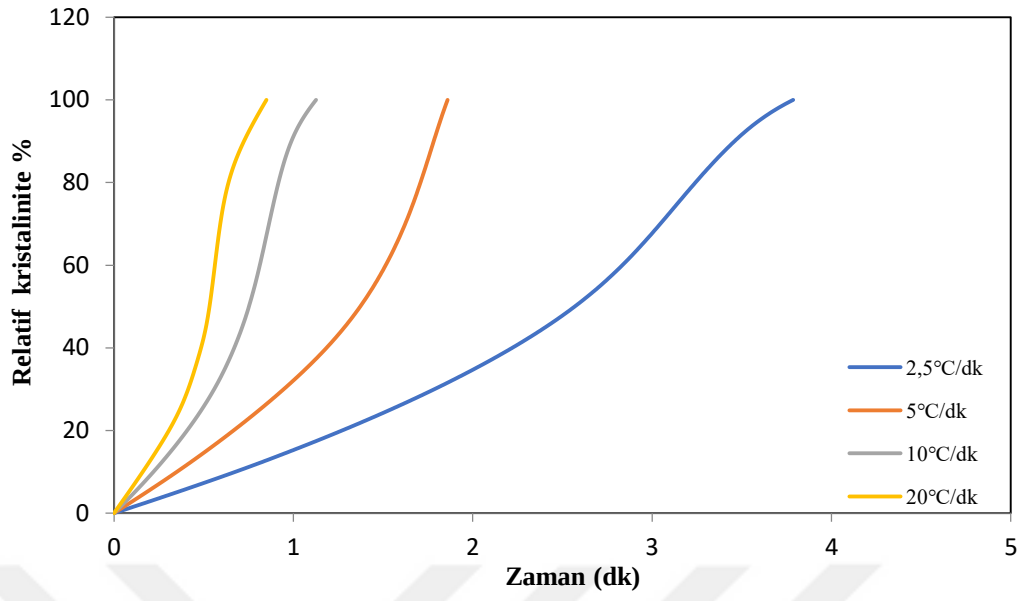
Şekil 5.44. PVDF/BT-APS20 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



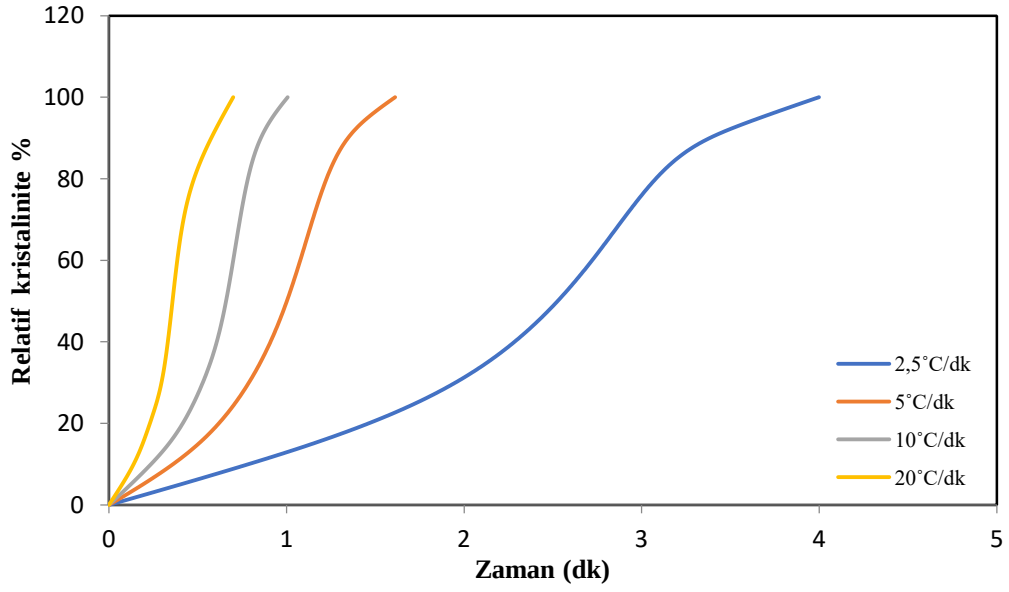
Şekil 5.45. PVDF/BT-APS30 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



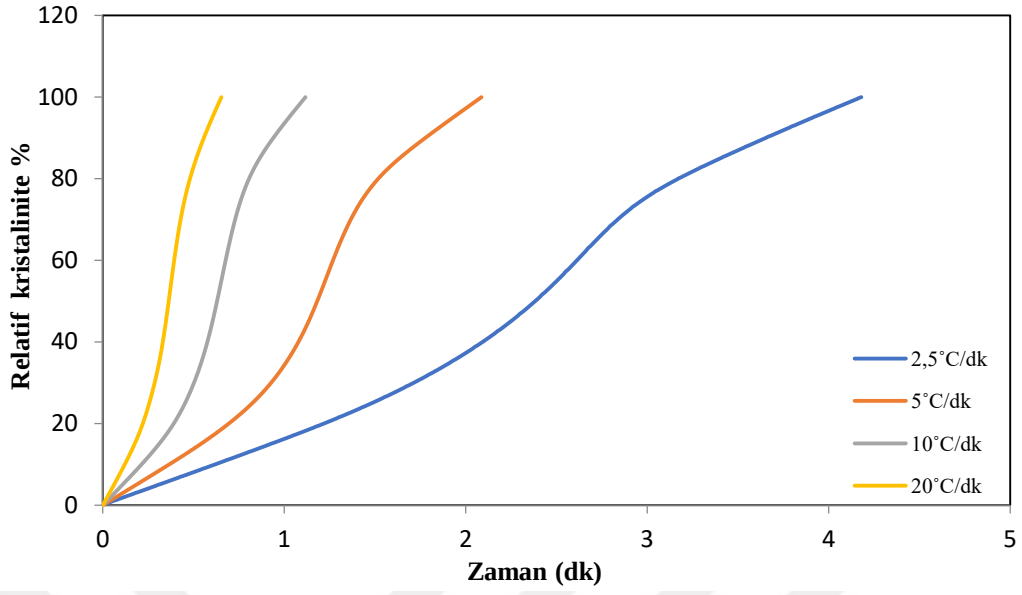
Şekil 5.46. PVDF/BT@PANI5 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



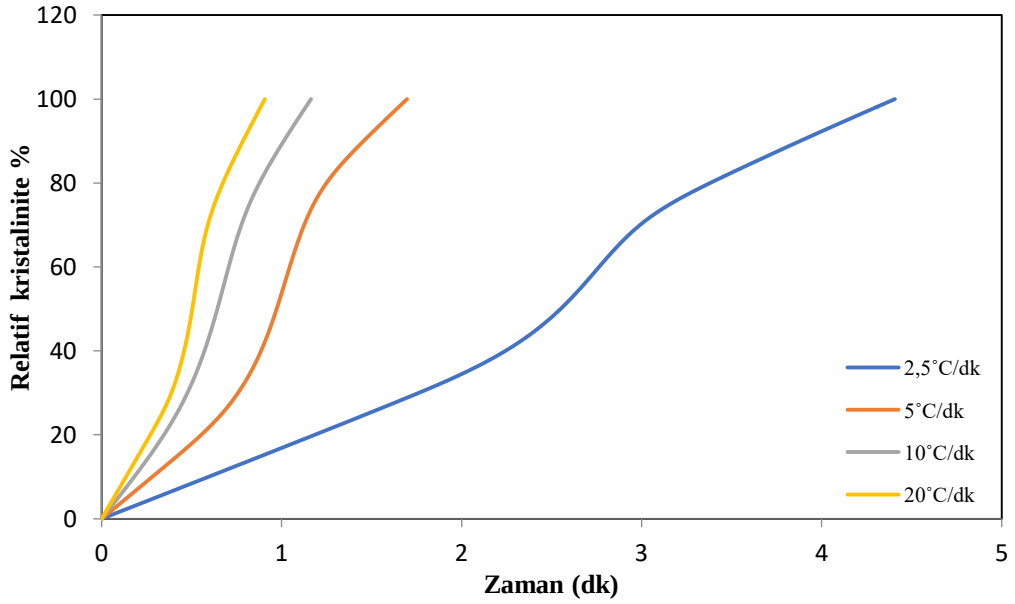
Şekil 5.47. PVDF/BT@PANI10 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



Şekil 5.48. PVDF/BT@PANI15 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



Şekil 5.49. PVDF/BT@PANI20 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği



Şekil 5.50. PVDF/BT@PANI30 kompozit filminin relatif kristalinite-zaman grafiği

Şekil 5.35-5.50’de dört farklı soğutma hızı için relatif kristalinite-zaman eğrileri verilmiştir. Eğrilerin tamamında soğutma hızının artması ile eğriler kısalmakta ve sola doğru kaymaktadır. Numuneyi daha hızlı soğutmaya tabii tuttuğumuzda soğumanın da artmasından dolayı eğriler ‘S’ şeklinde görünmektedir. Soğuma hızı serbest hacimsel enerjiyle doğrudan ilişkilidir ve kristalizasyon sürecinin destekçilerinden biridir. Soğuma hızının artmasıyla 1. ve 2. plato bölgeleri yani eğrilerin ilk lineer ve ikinci

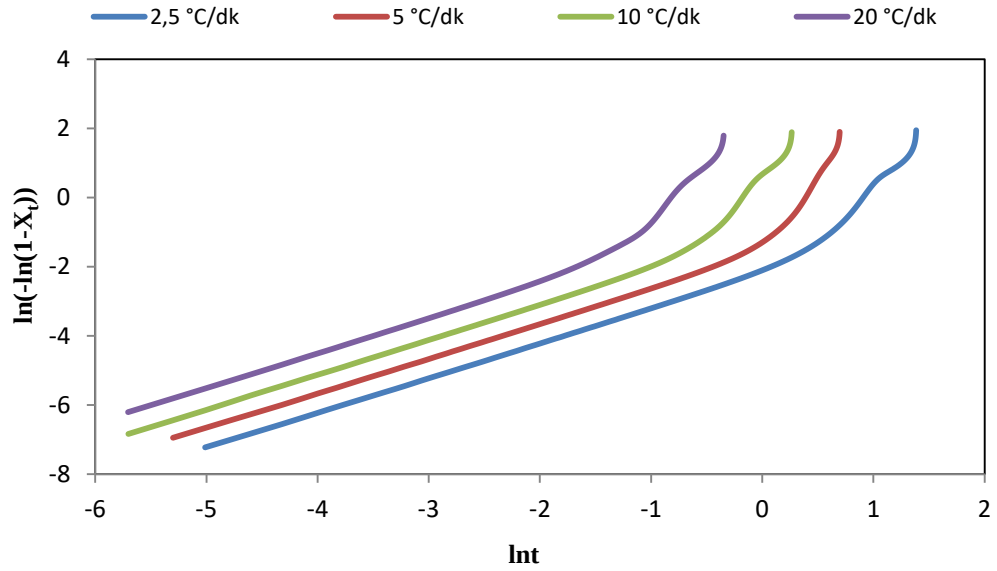
lineer kısımları daralmıştır, bununla beraber lineer kısmın da eğimleri artmıştır. Bu durum eriyikten kristallenme esnasında soğutma hızının artışına bağlı olarak kristalizasyon hızının arttığını göstermektedir (Yarıcı, 2017). PVDF içerisine eklenen dolgu maddelerinin derişimi arttıkça özellikle düşük soğutma hızlarında eğrinin eğimi azalmıştır. Saf PVDF'e BT eklenmesi kristalizasyon süresini arttırmıştır. BT'nin silanlanması veya PANI ile kaplanması da kompozitin, saf BT içeren kompozitler ile karşılaştırıldığında kristalizasyon süresini kısaltmıştır. Avrami modeli izotermal yöntemde daha geçerli bir modeli olmasına karşın izotermal olmayan yöntemde de yarı kristal polimerlerde relatif kristalinite-zaman grafiklerinde eğrilerin doğrusal kısmına uygulanabilmektedir.

Kompozitlerdeki PVDF'in kristalizasyon kinetiği, polimerin kompozitteki değişen oranlarına göre Avrami modeli ile incelenmiştir. Avrami modelinde (Denklem 2.1) önemli bir parametre olan bağıl kristallenme (X_t) değerleri kristalizasyon piklerinin altında kalan alanın parçalı integrasyonu ile hesaplanmıştır. Daha sonra her bir örnek için, $\ln(-\ln(1-X_t))$ ve $\ln t$ değerleri hesaplanarak Şekil 5.51-5.66'da gösterilen grafikler çizilmiştir. Düzenlenmiş (Denklem 2.2)'ye göre çizilen grafiklerdeki eğrilerin eğimleri ve kayma noktası değerlerinden Avrami sabitleri "n" ve "Z" değerleri bulunmuştur. Jeziorny tarafından modifiye edilmiş Avrami denklemine göre (Denklem 2.3), Avrami Jeziorny hız sabiti değerlerine "Z_c" ulaşılmıştır. Hesaplanan "n", "Z" ve "Z_c" değerleri ile denklemlerin korelasyon katsayıları Tablo 5.2'de gösterilmektedir.

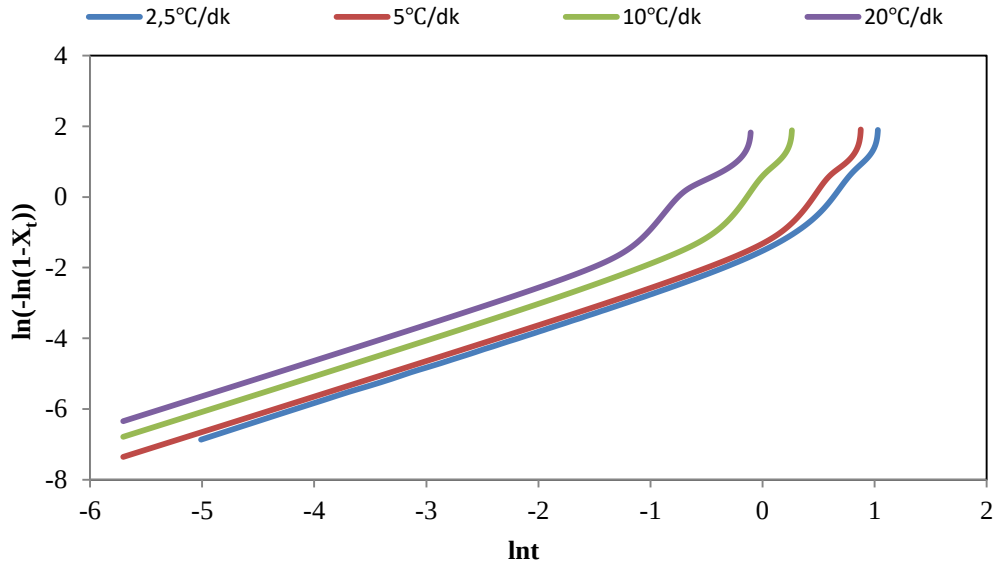
İzotermal olmayan kristallenmede Avrami sabiti "n" kristalizasyonun büyüme mekanizması ve geometrisi hakkında bilgi verirken "Z_c" de kristalin büyüme hızı hakkında bilgi vermektedir. Saf PVDF için Avrami sabiti "n" 1,03 ile 1,12 arasında değerlerde hesaplanmaktadır. Bu kristal büyümesinin yüzeysel ve tek boyutta büyümeyi gerçekleştirdiğini göstermektedir (Andersson vd., 1988). Polimer kompozitler arasından BT-APS ve BT@PANI katkılı örneklerde ise "n" değeri 1-2 civarı arasında değişmekte olup silan ve PANI kristal büyüme tipinde büyük farklılıklar yaratmamıştır.

Eğrilerdeki birincil kristalizasyon aşaması çekirdeklenme ve çekirdeklerin büyümesinin bir sonucu olan kristallenme derecesinin gözle görülebilir gelişimini ifade etmektedir (Ren vd., 2014). İkincil aşama ise, ilk kristalizasyona göre daha yavaş ilerler. Doğrusallıktan saptığı kısma denk gelir ve buranın eğimi kristalizasyon hızının azalması nedeni ile de daha küçüktür.

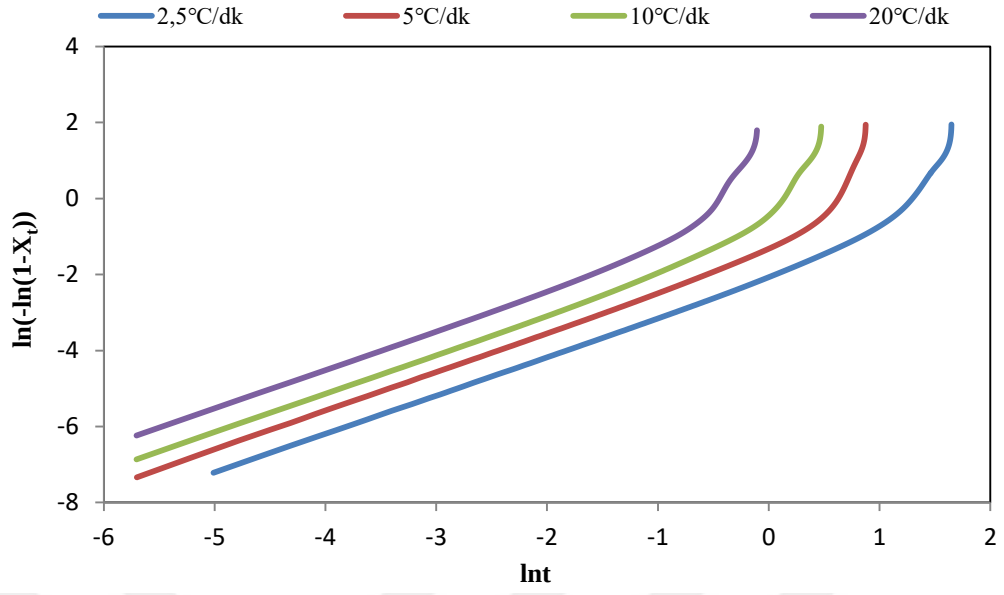
Avrami eşitliğinde ifade edilen birincil kristalizasyon yani lineer kısım, Şekil 5.51-5.66 eğrilerinde de verildiği gibi, $\ln(-\ln(1-X_t)) < 0$ olduğu bölümlere denk gelmektedir.



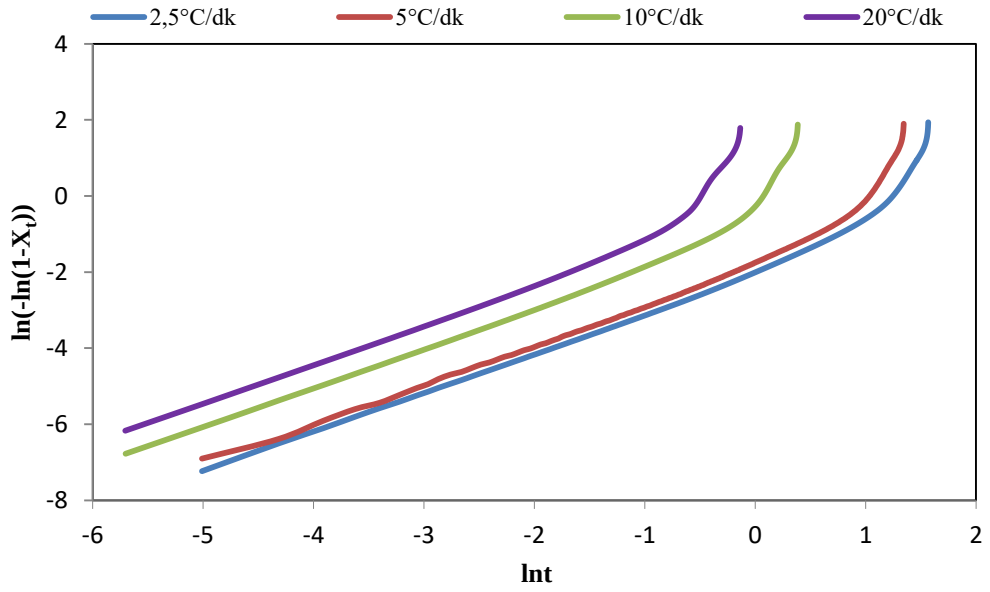
Şekil 5.51. Saf PVDF'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



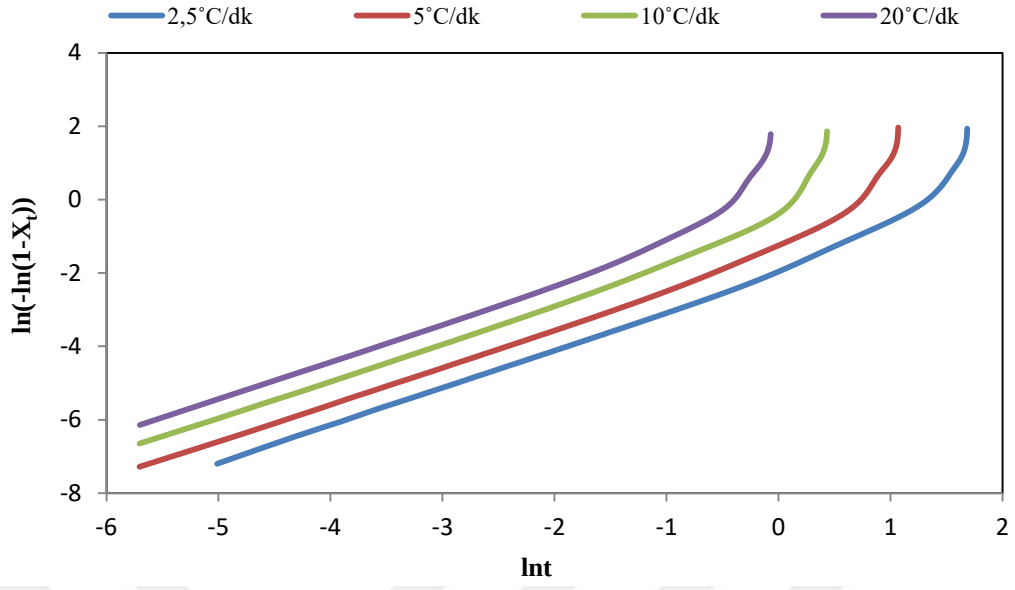
Şekil 5.52. PVDF/BT5'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



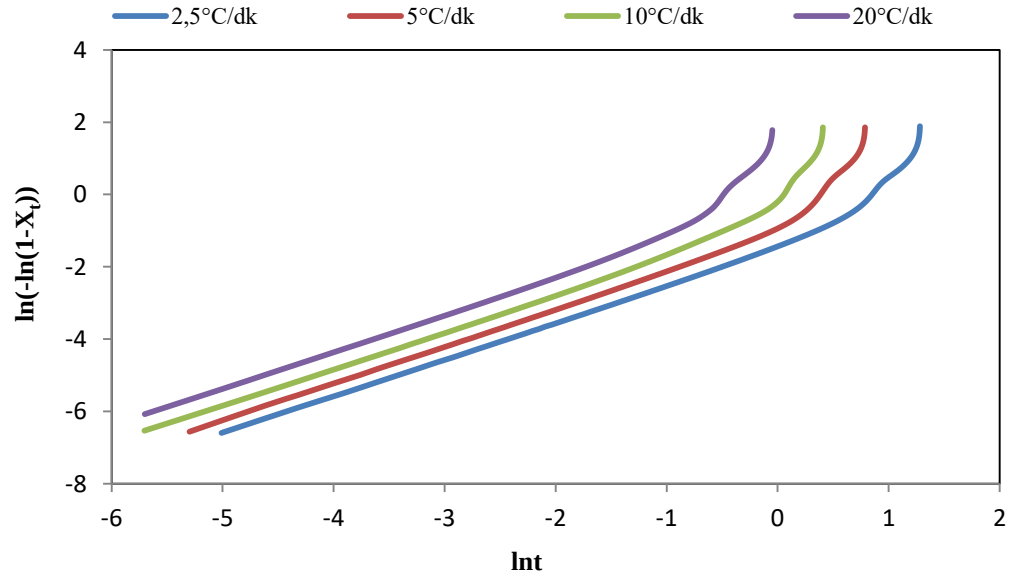
Şekil 5.53. PVDF/BT10'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



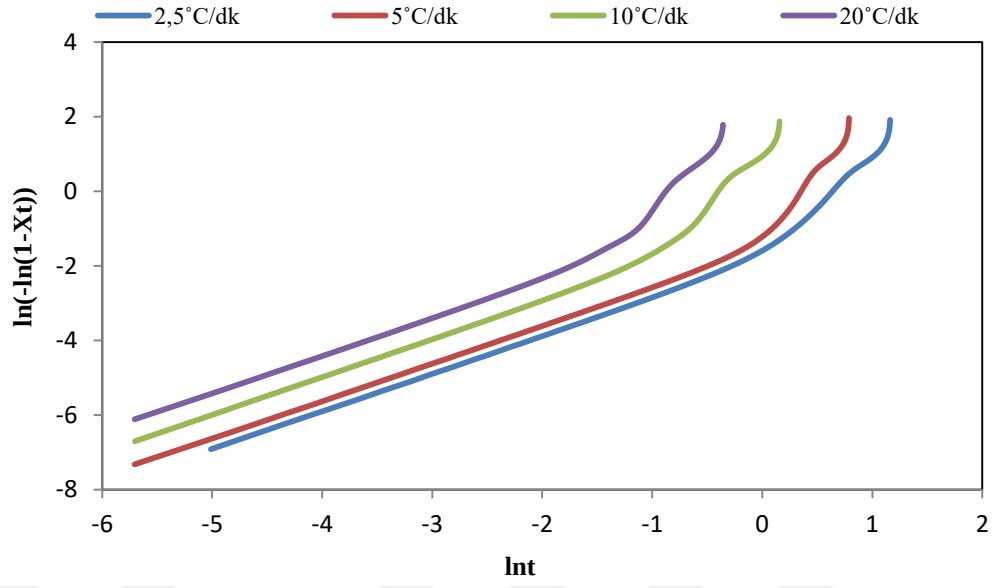
Şekil 5.54. PVDF/BT15'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



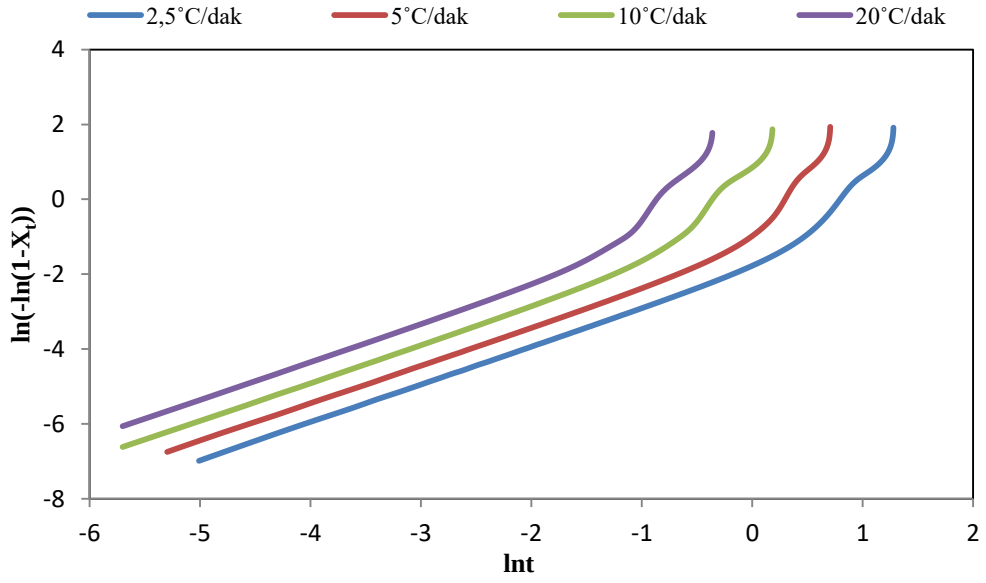
Şekil 5.55. PVDF/BT20'nin farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



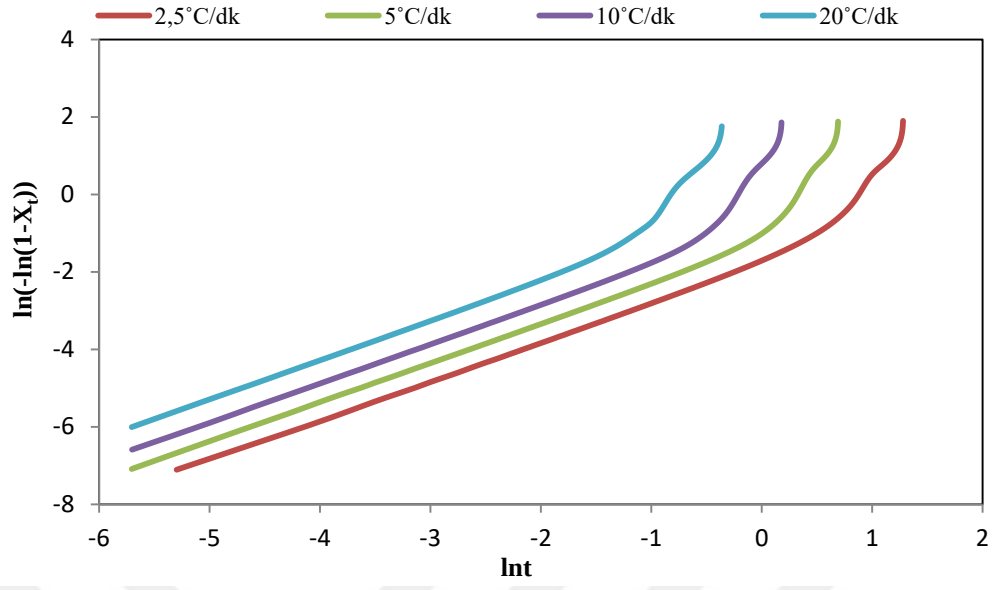
Şekil 5.56. PVDF/BT30'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



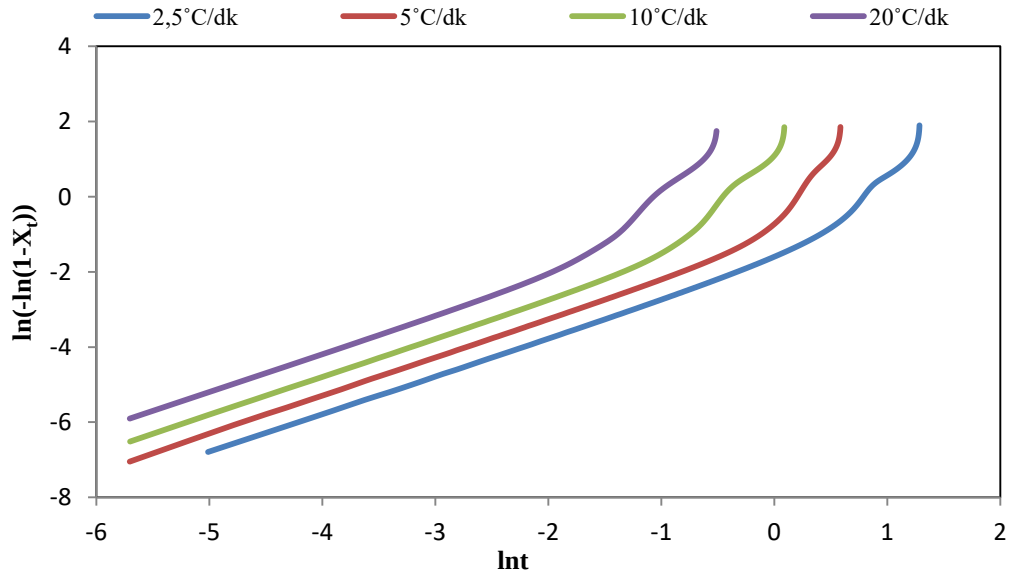
Şekil 5.57. PVDF/BT-APS5'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



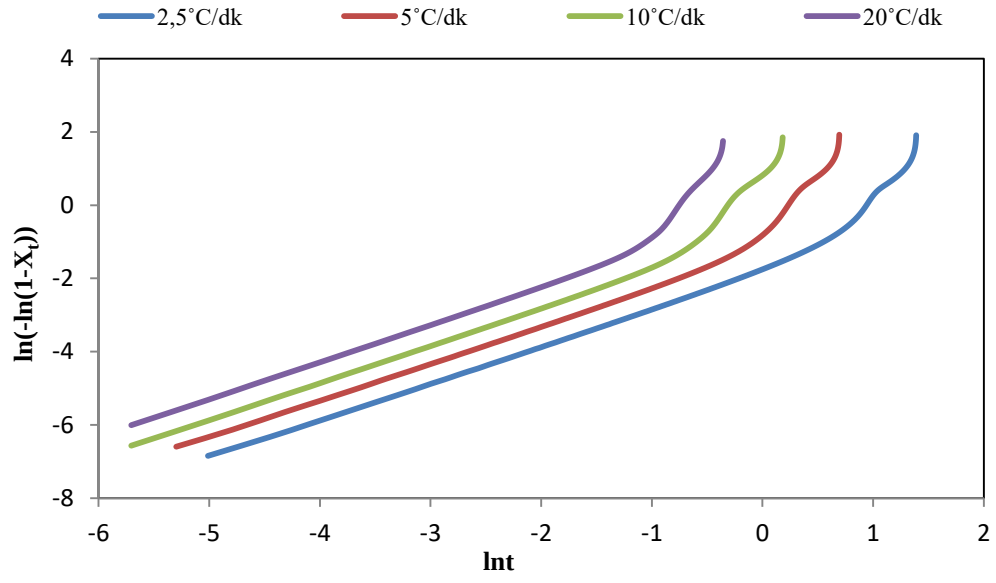
Şekil 5.58. PVDF/BT-APS10'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



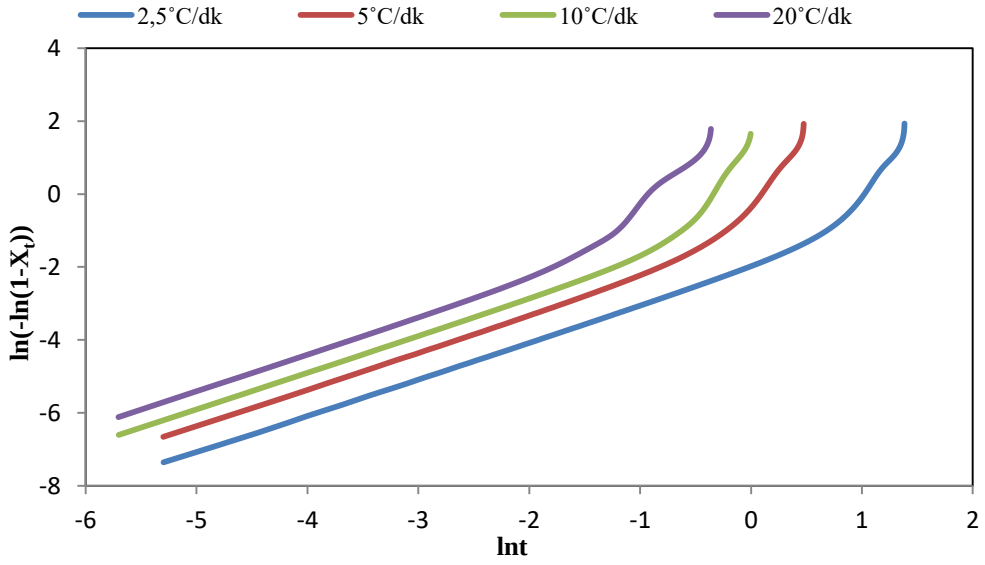
Şekil 5.59. PVDF/BT-APS15'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



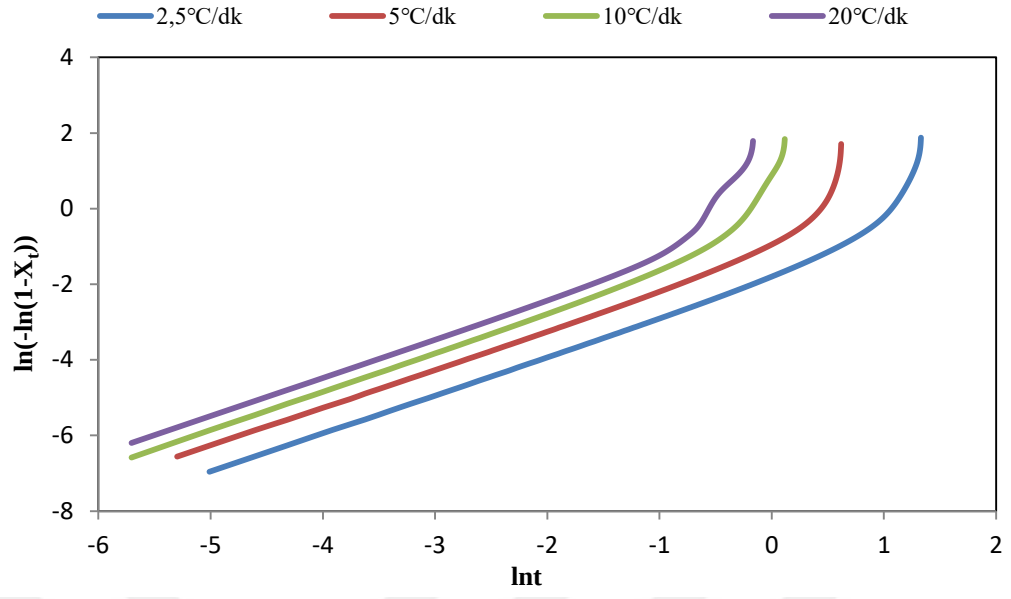
Şekil 5.60. PVDF/BT-APS20'nin farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



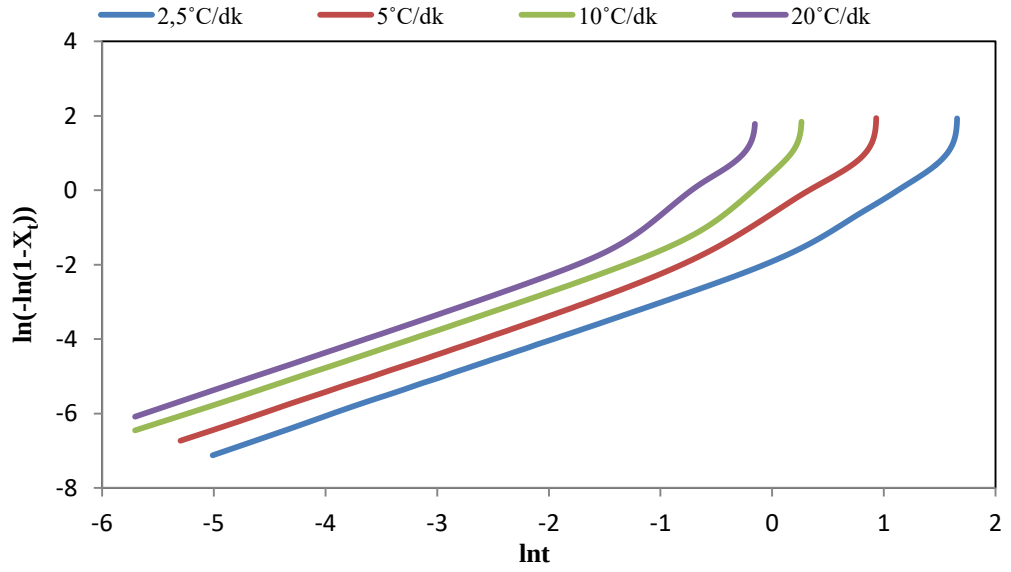
Şekil 5.61. PVDF/BT-APS30'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



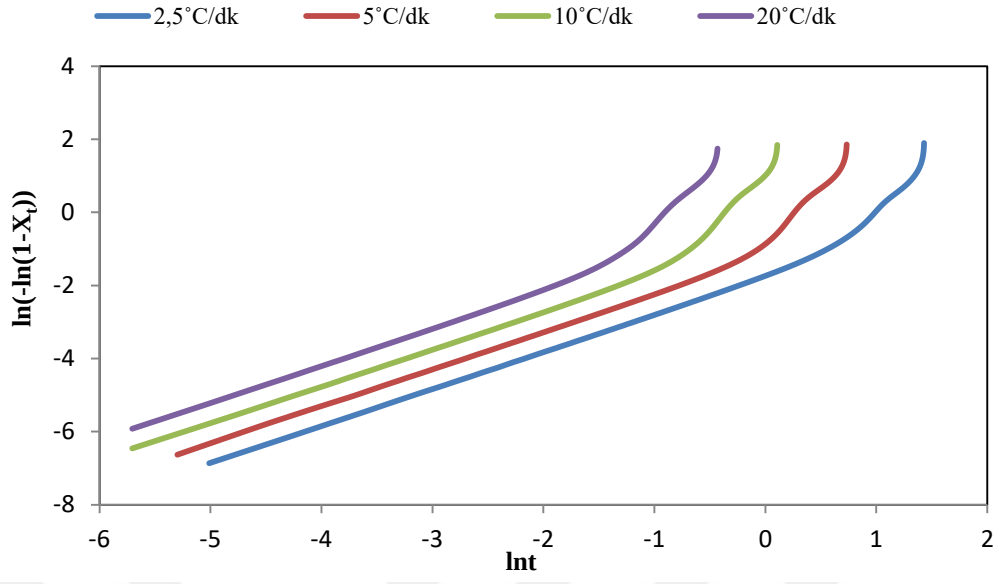
Şekil 5.62. PVDF/BT@PANI5'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



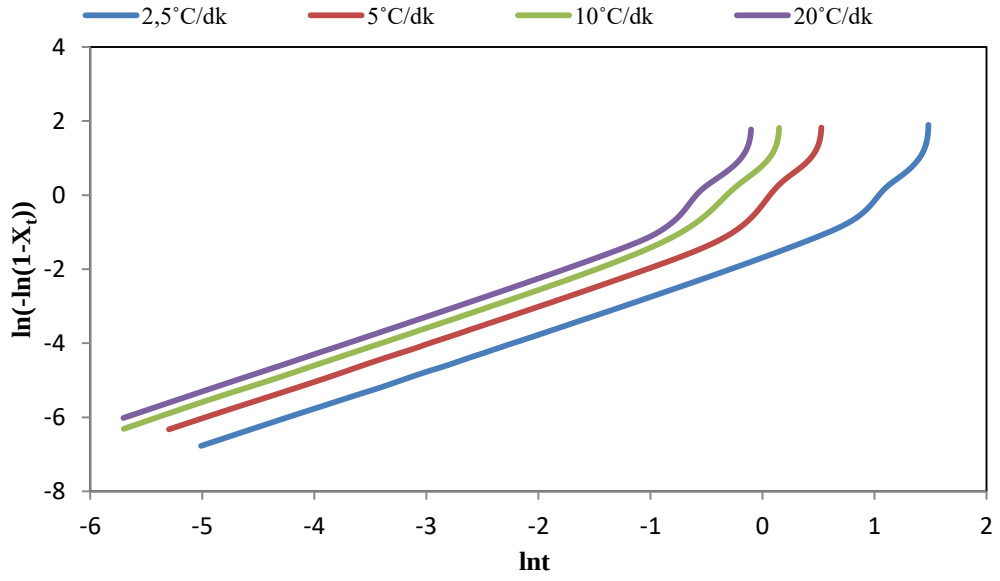
Şekil 5.63. PVDF/BT@PANI10'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



Şekil 5.64. PVDF/BT@PANI15'in farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



Şekil 5.65. PVDF/BT@PANI20'nin farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri



Şekil 5.66. PVDF/BT@PANI30'un farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrileri

Tablo 5.2. Saf PVDF, PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarındaki Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreler

Numune	β (°C/dk)	n	Z	Z _c	R ²
PVDF	2,5	1,03	0,1265	0,4373	0,995
	5	1,07	0,2252	0,7422	0,9954
	10	1,11	0,4377	0,9207	0,9915
	20	1,12	1,1364	1,0064	0,9937
PVDF/BT-5	2,5	1,05	0,1999	0,5253	0,9968
	5	1,03	0,2113	0,7327	0,9997
	10	1,10	0,4671	0,9267	0,9961
	20	1,17	0,6998	0,9823	0,9964
PVDF/BT-10	2,5	1,07	0,1325	0,4456	0,9968
	5	1,12	0,2701	0,7697	0,9953
	10	1,17	0,4974	0,9325	0,9917
	20	1,19	0,8968	0,9946	0,9933
PVDF/BT-15	2,5	1,15	0,1451	0,4621	0,9942
	5	1,18	0,1891	0,7167	0,9911
	10	1,15	0,5294	0,9384	0,9935
	20	1,18	1,1063	1,0051	0,9964
PVDF/BT-20	2,5	1,20	0,1595	0,4798	0,9922
	5	1,21	0,3102	0,7913	0,988
	10	1,18	0,6185	0,9531	0,9902
	20	1,15	1,0405	1,0055	0,9927
PVDF/BT-30	2,5	1,07	0,2414	0,5669	0,9982
	5	1,07	0,3570	0,8138	0,999
	10	1,13	0,6213	0,9535	0,9954
	20	1,14	1,0150	1,0061	0,9954
PVDF/BT-APS5	2,5	1,09	0,1860	0,5103	0,9952
	5	1,10	0,2418	0,7528	0,9946
	10	1,11	0,5144	0,9357	0,9949
	20	1,09	0,8999	0,9948	0,9956
PVDF/BT-APS10	2,5	1,09	0,1713	0,4937	0,9958
	5	1,09	0,2947	0,7832	0,9956
	10	1,07	0,5070	0,9343	0,9981
	20	1,09	0,9688	0,9984	0,9957
PVDF/BT-APS15	2,5	1,06	0,1713	0,4937	0,9958
	5	1,08	0,2947	0,7832	0,9956
	10	1,08	0,5070	0,9343	0,9981
	15	1,06	0,9688	0,9984	0,9957
PVDF/BT-APS20	2,5	1,07	0,1958	0,5198	0,9984
	5	1,01	0,3461	0,8088	0,9964
	10	1,07	0,5760	0,9463	0,9972
	20	1,08	1,1079	1,0051	0,997

Tablo 5.2.'nin devamı

PVDF/BT-APS30	2,5	1,03	0,1669	0,4886	0,9994
	5	1,07	0,3168	0,7947	0,9968
	10	1,03	0,4858	0,9303	0,9994
	20	1,08	0,9853	0,9993	0,9951
PVDF/BT@PANI5	2,5	1,07	0,1425	0,4587	0,9974
	5	1,15	0,3754	0,8220	0,9895
	10	1,06	0,4977	0,9326	0,998
	20	1,11	0,9873	0,9994	0,994
PVDF/BT@PANI10	2,5	1,05	0,1597	0,4801	0,9993
	5	1,13	0,3756	0,8221	0,9932
	10	1,12	0,6101	0,9518	0,9956
	20	1,08	0,7981	0,9888	0,9969
PVDF/BT@PANI15	2,5	1,05	0,1445	0,4613	0,9988
	5	1,12	0,3379	0,8049	0,9947
	10	1,07	0,5668	0,9448	0,9976
	20	1,10	0,9743	0,9988	0,9943
PVDF/BT@PANI20	2,5	1	0,3679	0,6703	1
	5	1,07	0,3245	0,7984	0,9971
	10	1,05	0,5460	0,9412	0,9976
	20	1,1	0,1188	1,0056	0,9956
PVDF/BT@PANI30	2,5	1,06	0,1890	0,5136	0,9989
	5	1,05	0,4152	0,8388	0,9984
	10	1,07	0,6898	0,9636	0,9975
	20	1,06	0,8973	0,9946	0,9987

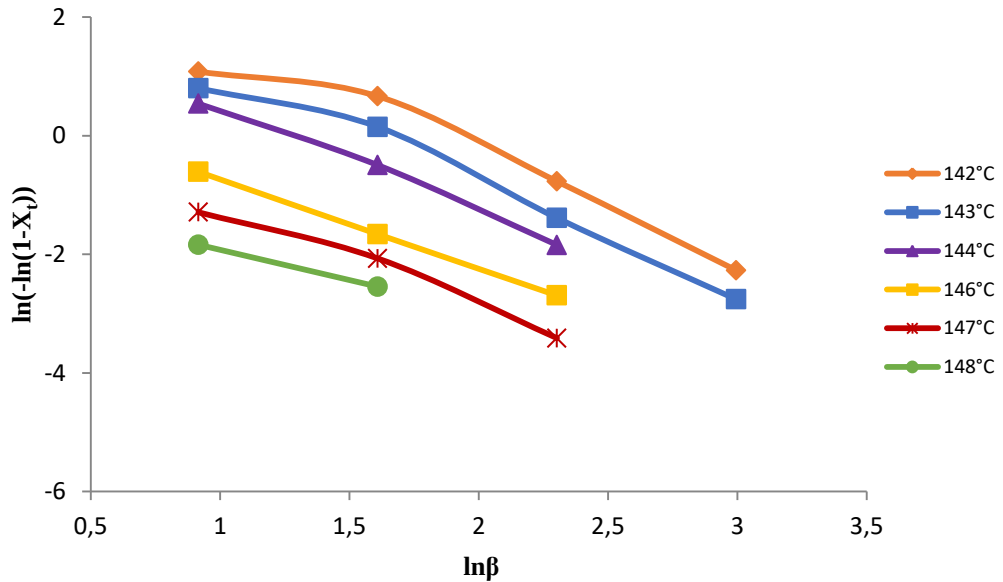
Elde edilen değerlerden tüm nanokompozitler için Z_c değerleri kıyaslandığında aynı soğutma hızlarında değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ancak artan derişim ile bu değer saf BT ve BT@PANI'de küçük artışlar göstermektedir. Z_c değeri kristalizasyonun hızı hakkında bilgi vermek vermektedir. Z_c değerinin yüksek olması o kristalizasyon basamağının ne kadar hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Bu çalışmada BT ilavesinin PVDF kompozitleri üzerindeki kristalizasyona hızlandırıcı etkisi çok azdır. Bunun nedeni silanın ve PANI'nin PVDF zincirlerinin hareketlerini kısıtlaması olarak gösterilebilir. Ancak yine de en düşük Z_c değerleri (0,4373; 0,7422 0,9207, 1,0064) PVDF'te ortaya çıkmıştır. Genel olarak kompozitlerde soğutma hızının artışıyla artan Z_c değeri, soğutma hızına bağlı bir artış sergilemektedir. Bu da kompozitlerde kristallenme hızının soğutma hızı ile arttığını ifade etmektedir.

Avrami kinetik modelinde soğutma hızı ve sıcaklık varyasyonları ihmal edilmiştir. Ancak bu varyasyonlar özellikle de soğutma hızı, kristalizasyonu önemli ölçüde

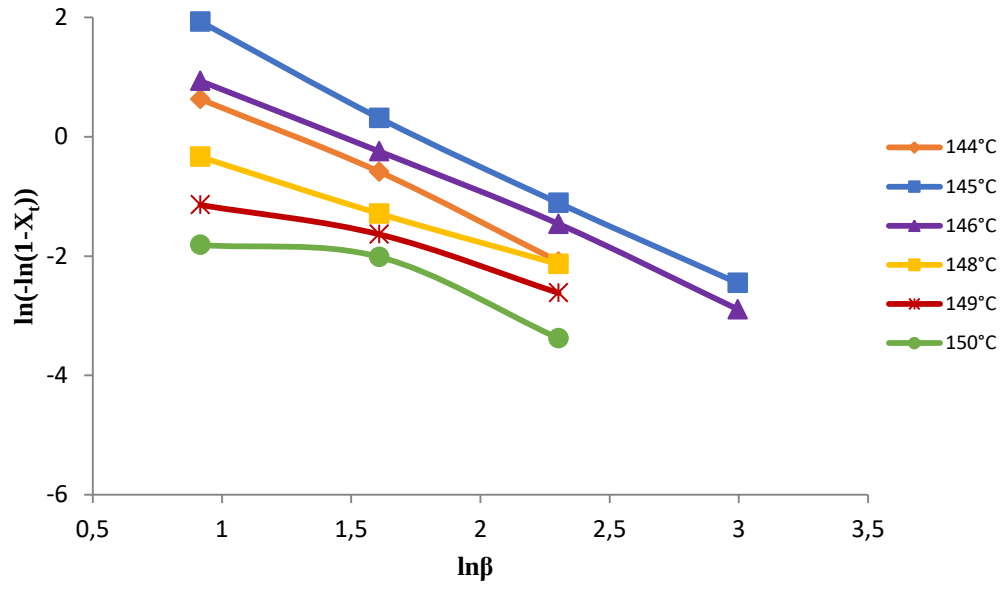
etkilemektedir. Bu amaçla izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini incelemek için Avrami modelinden farklı olarak Ozawa yöntemi de kullanılmaktadır (Ozawa, 1971).

Denklem 2.4'te verilen eşitliğe göre elde edilen $\ln(-\ln(1-X_t))$ 'ye karşı $\ln\beta$ grafiğinden, eğrilerin eğiminden $K(T)$ ve kayma noktasından m değerleri bulunabilir. Fakat Ozawa modelinin geçerli olabilmesi için elde edilen eğrilerin lineer olması gerekmektedir. Bu çalışmada grafikler saf PVDF film ve kompozitleri için elde edilen Ozawa eğrilerinin doğrusal olmadıklarını göstermektedir. Eğriler her bir numune için kristallenme sıcaklıklarının alt ve üst sıcaklık değerlerinden elde edilmiştir. Ancak genel olarak lineer olmadıkları görülmüştür. Bu sebeple Ozawa modeli, PVDF nanokompozitleri için izotermal olmayan kristalizasyonunu tanımlayamamıştır; bunun nedeni gerçekleşen ikincil kristallenme olabilir (Wang vd., 2004). Kristalizasyon, yüksek soğutma hızlarında başlangıç aşamasında meydana gelirken, düşük soğutma hızlarında ikincil kristalizasyonun gerçekleştiği son aşamada meydana gelmiş olabilir (Cebe, 1988).

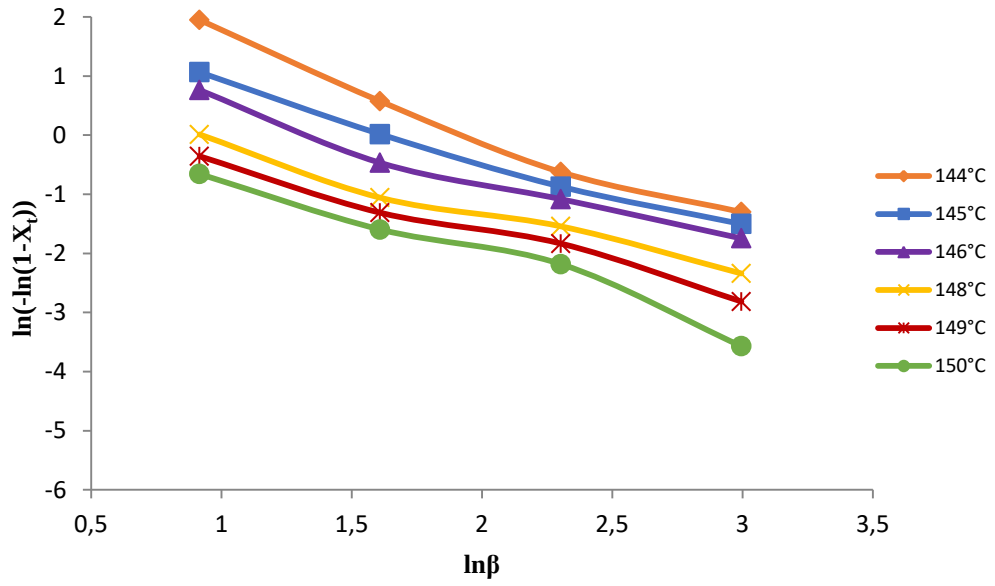
Ozawa modeli uygulanarak Şekil 5.67-5.82'de PVDF ve kompozitleri için grafikleri verilmiştir.



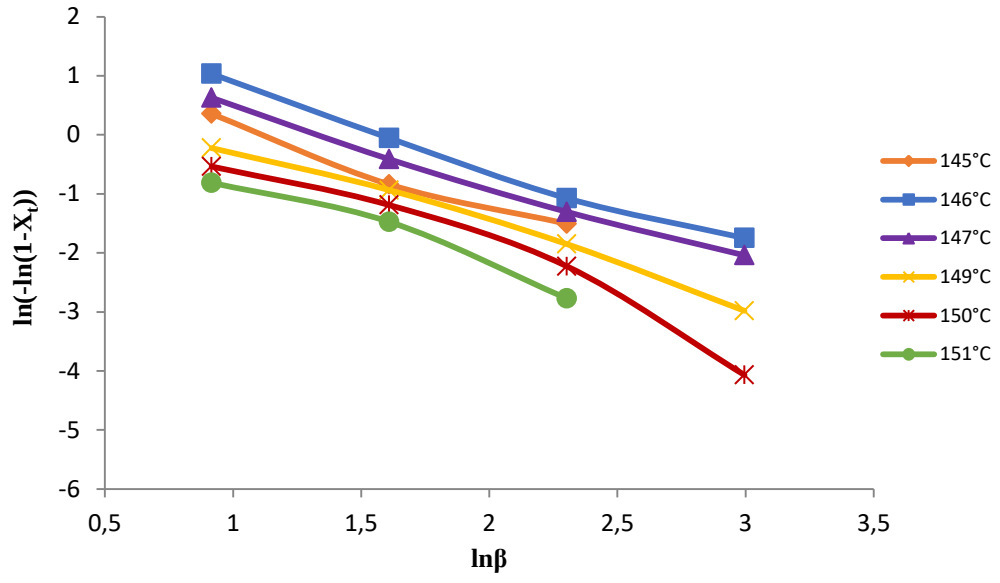
Şekil 5.67. Saf PVDF film için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



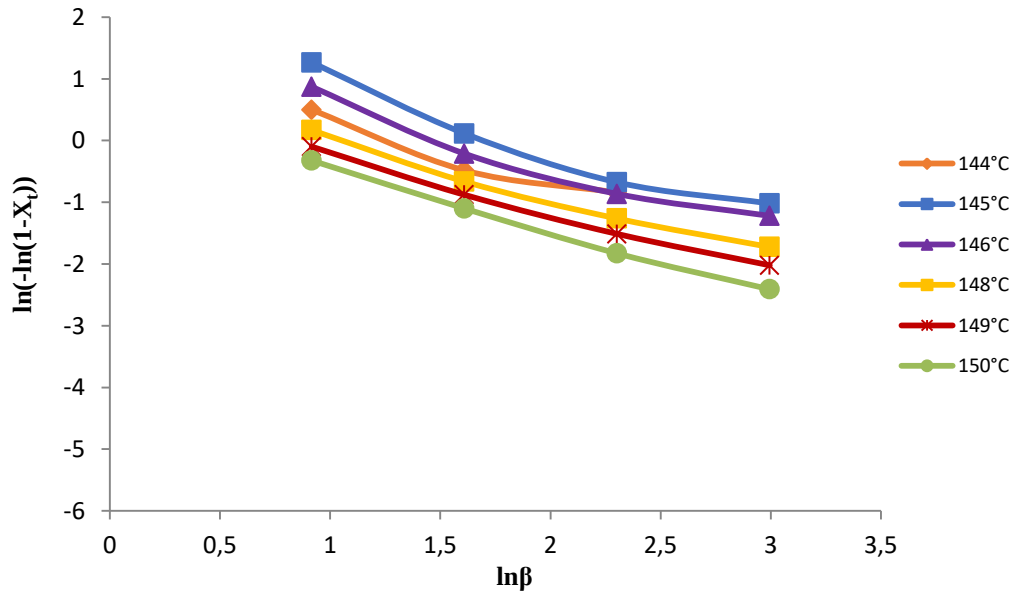
Şekil 5.68. PVDF/BT5 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



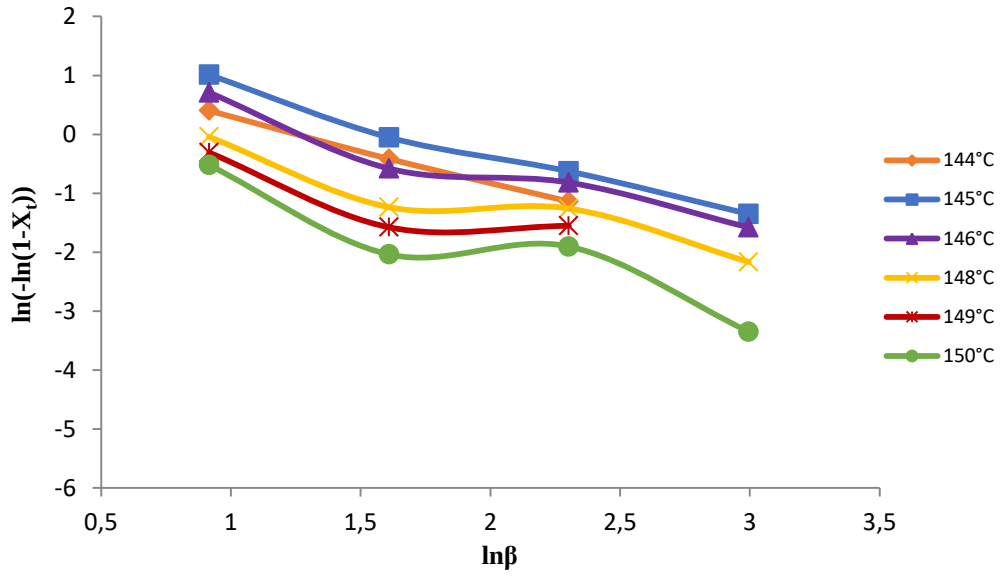
Şekil 5.69. PVDF/BT10 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



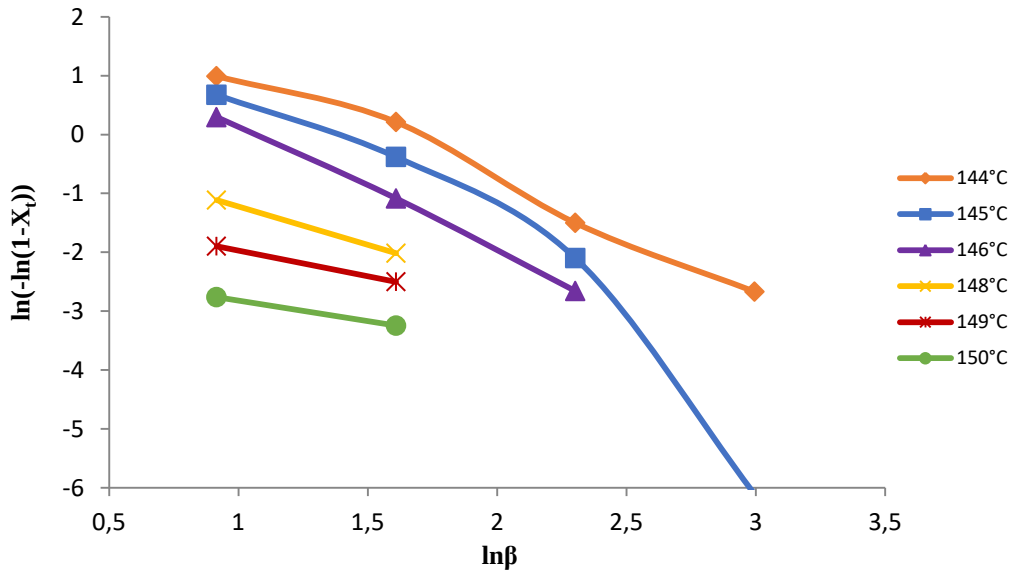
Şekil 5.70. PVDF/BT15 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



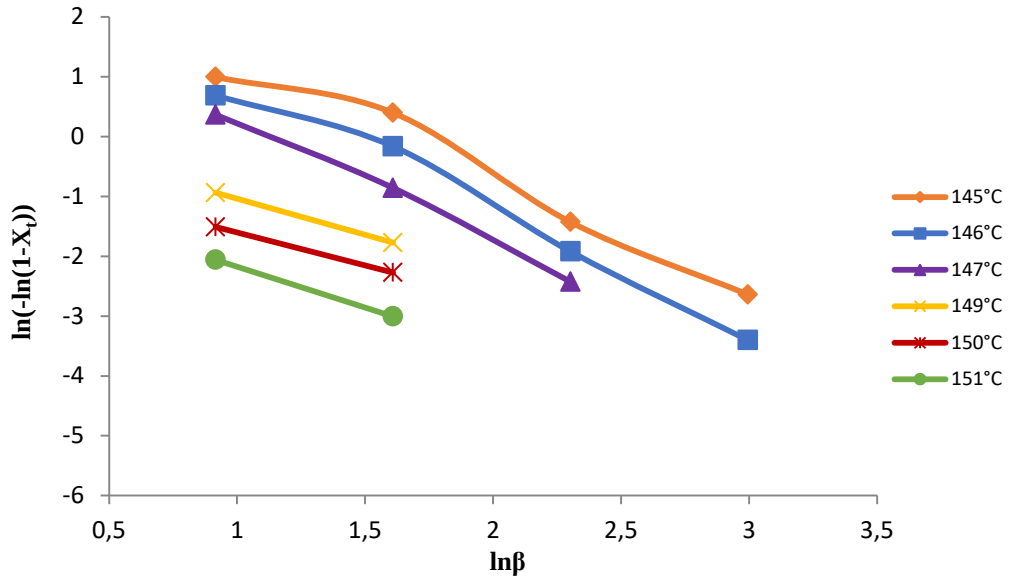
Şekil 5.71. PVDF/BT20 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



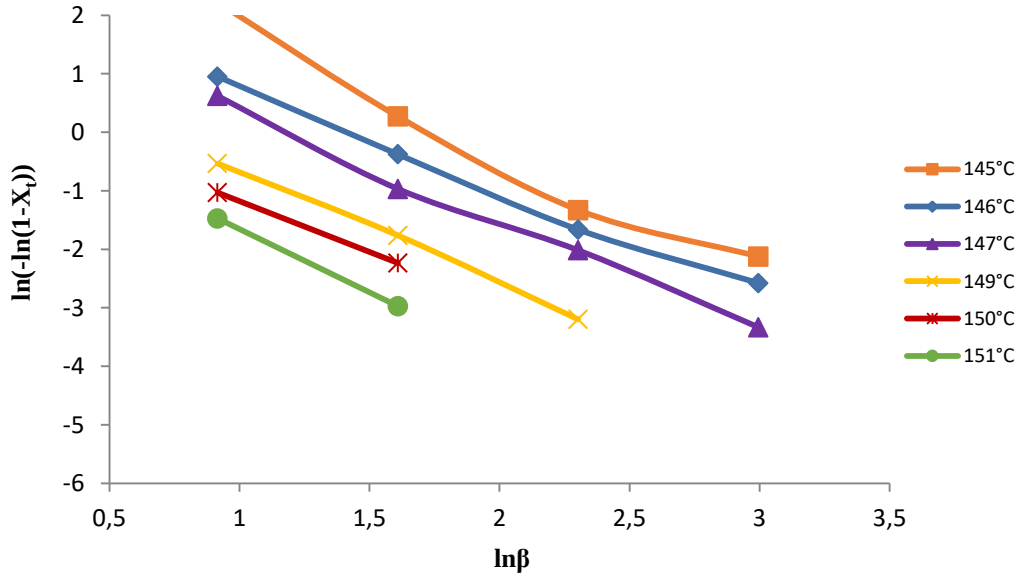
Şekil 5.72. PVDF/BT30 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



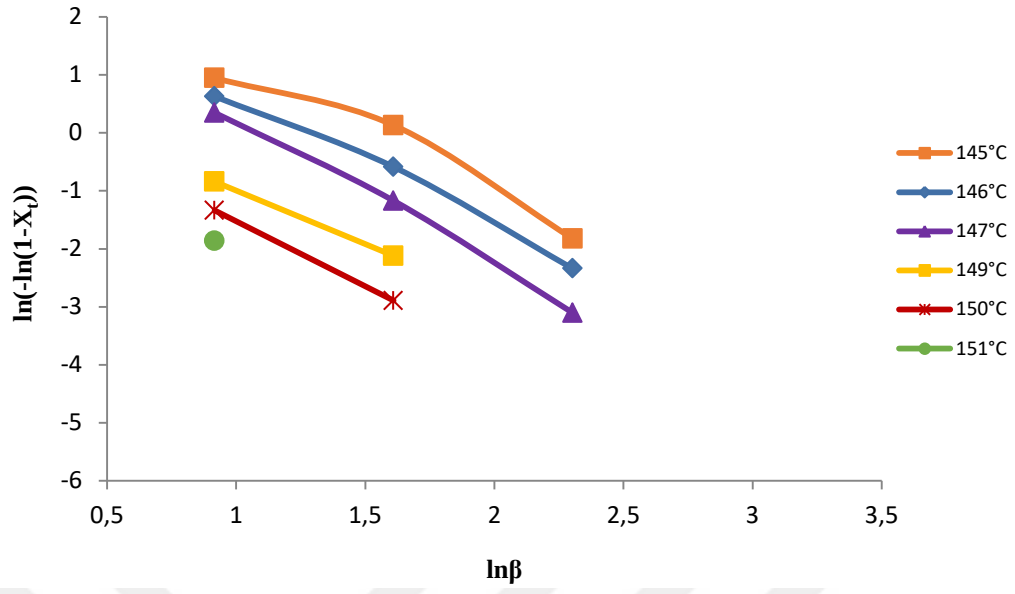
Şekil 5.73. PVDF/BT-APS5 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



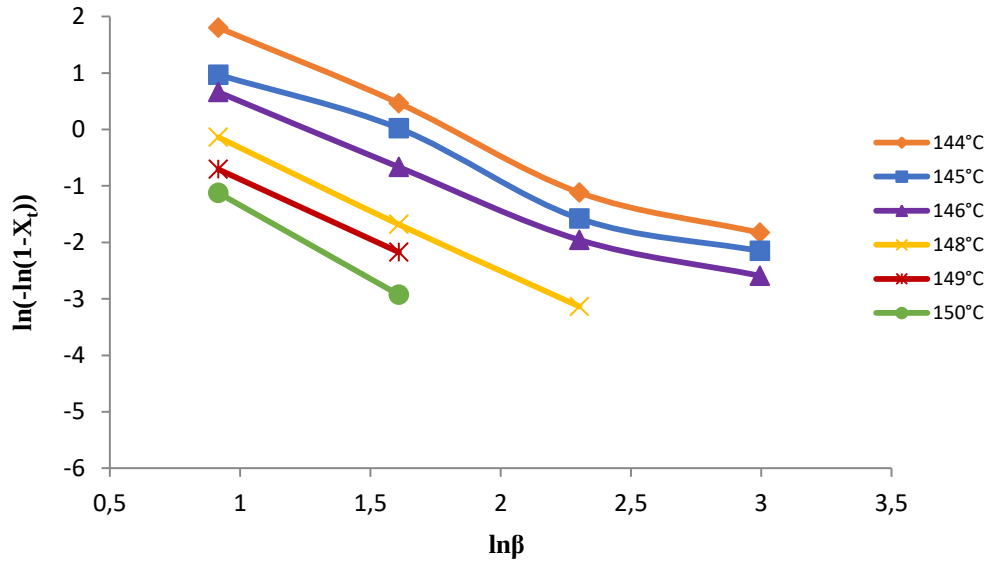
Şekil 5.74. PVDF/BT-APS10 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



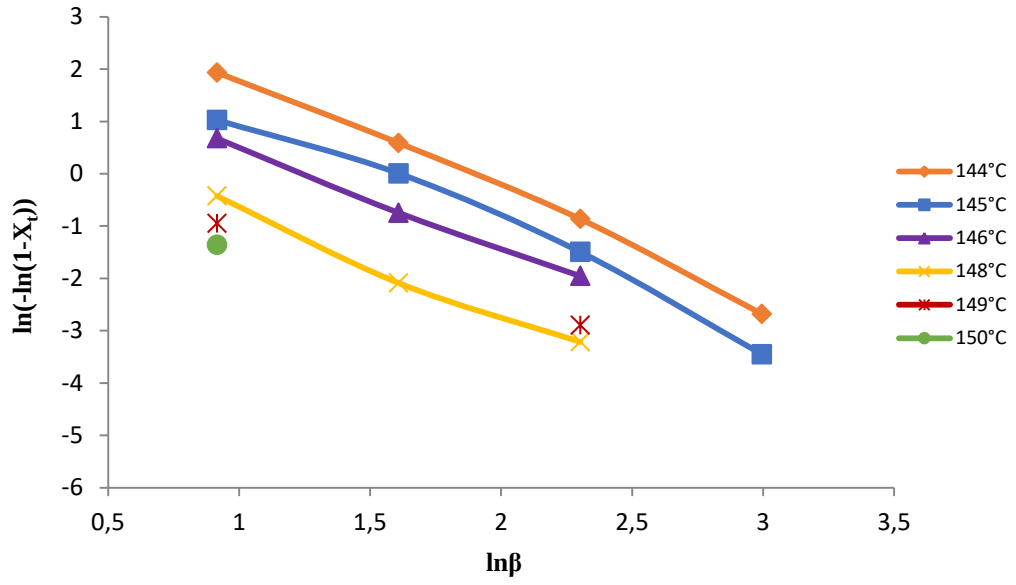
Şekil 5.75. PVDF/BT-APS15 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



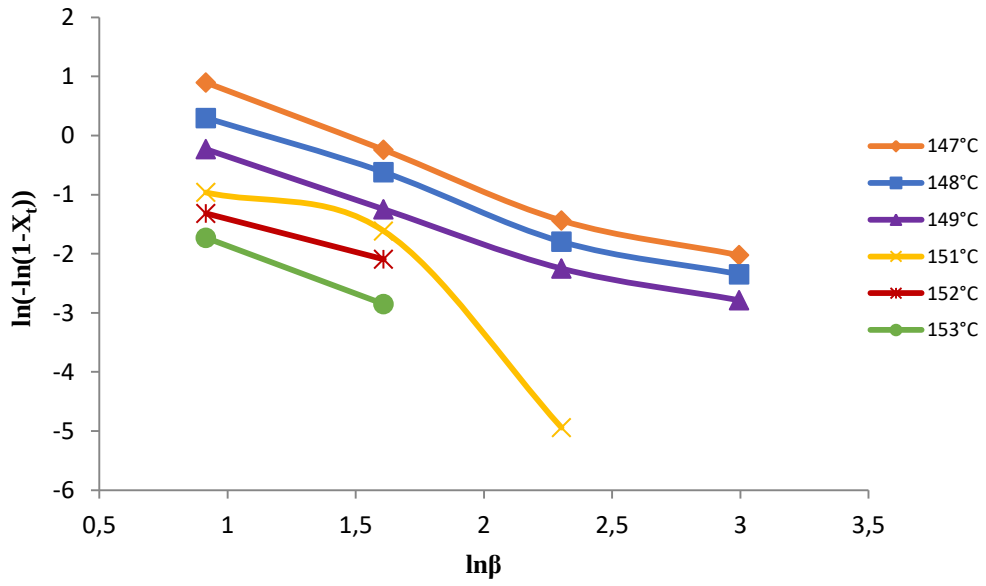
Şekil 5.76. PVDF/BT-APS20 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



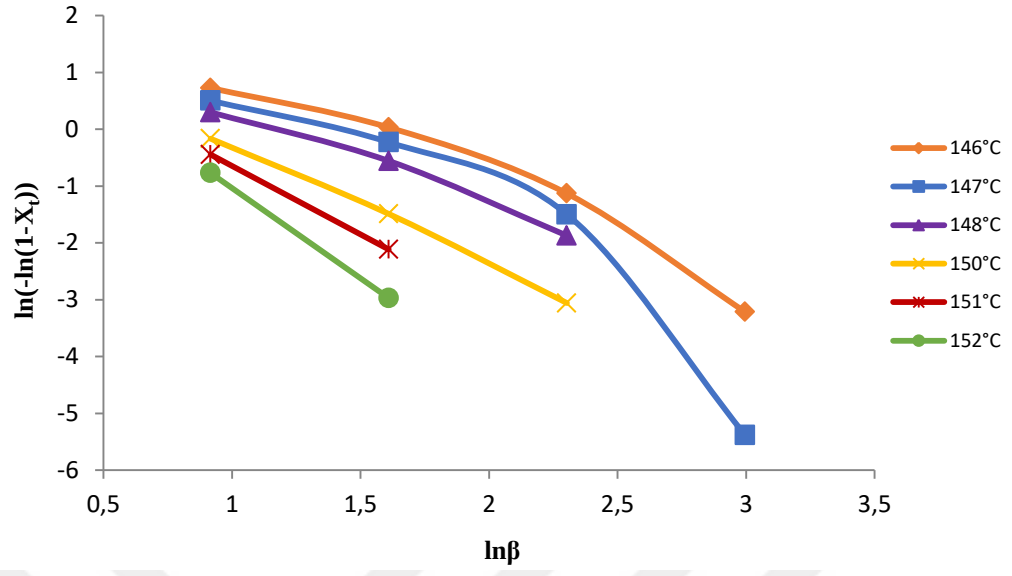
Şekil 5.77. . PVDF/BT-APS30 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



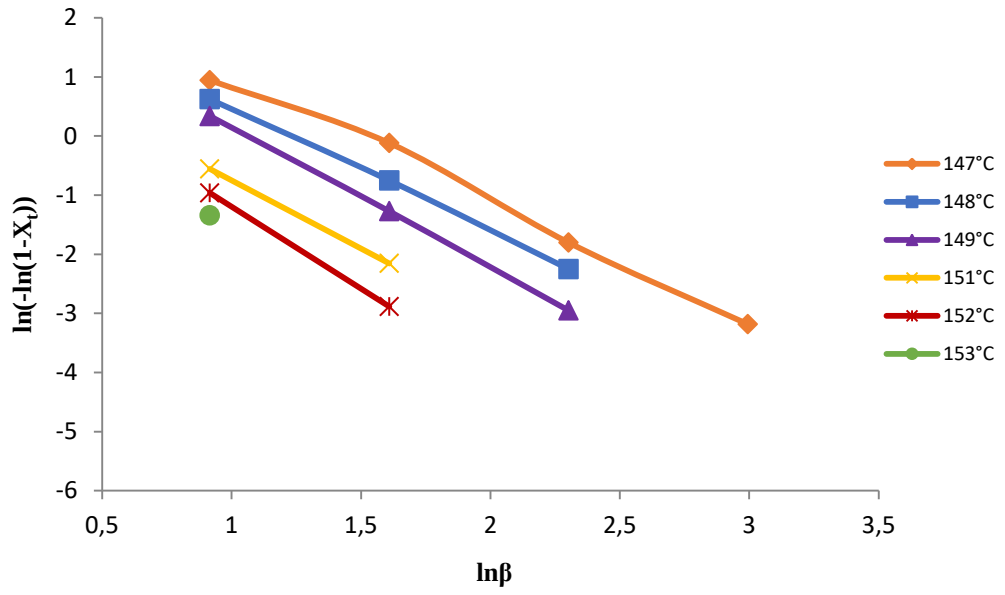
Şekil 5.78. PVDF/BT@PANI5 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



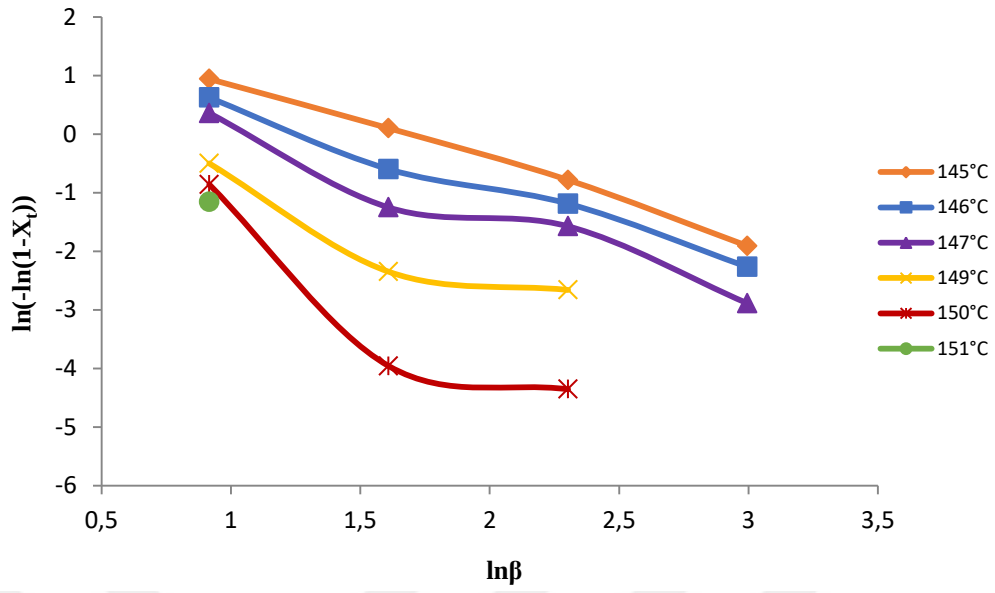
Şekil 5.79. PVDF/BT@PANI10 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



Şekil 5.80. PVDF/BT@PANI15 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri

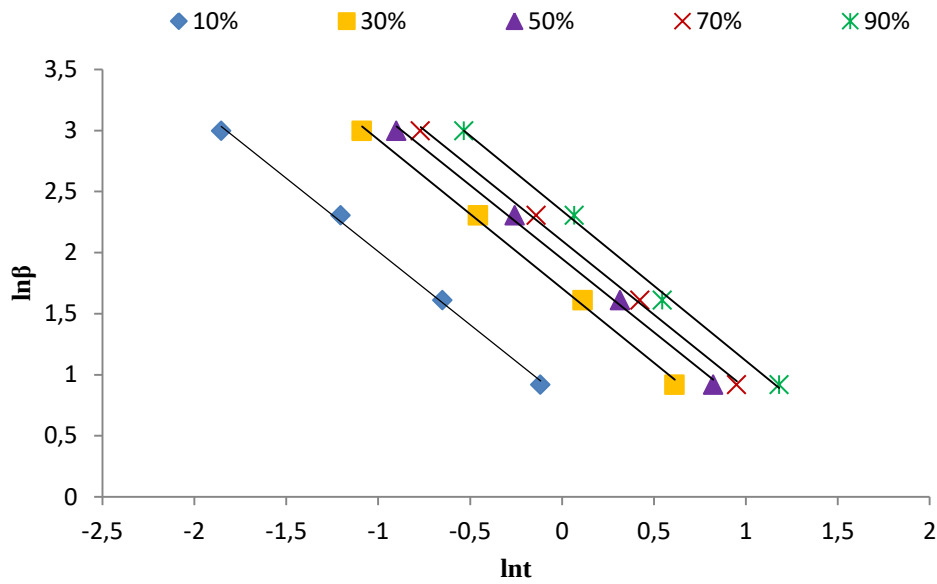


Şekil 5.81. PVDF/BT@PANI20 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri

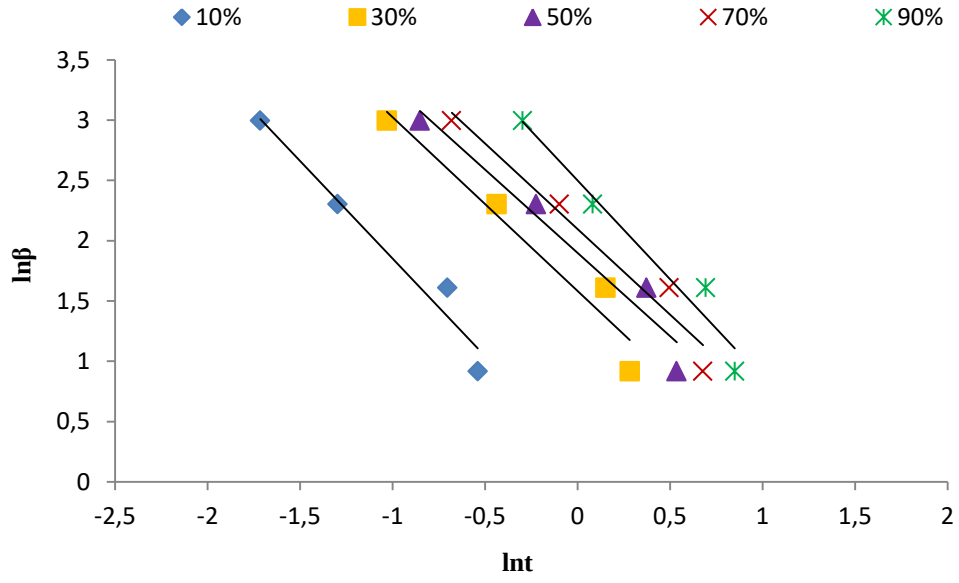


Şekil 5.82. PVDF/BT@PANI30 kompozit filmi için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri

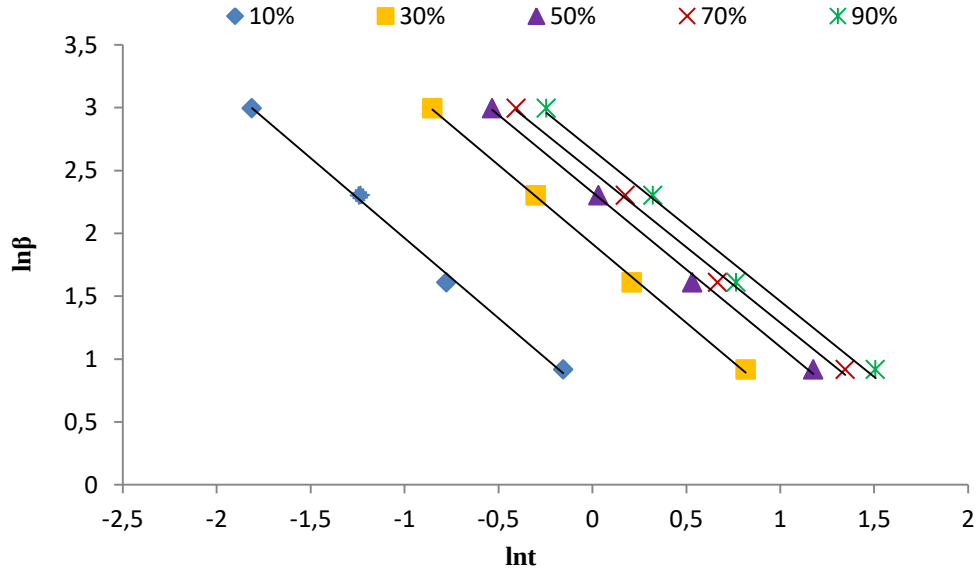
Liu ve Mo; Avrami ve Ozawa modellerini birlikte kullanarak, belirlenmiş bir relatif kristalinite derecesinde izotermal olmayan kristalizasyon ile ilgili yeni bir model geliştirmişlerdir. Bu model Denklem 2.5 ve 2.6’da verilmiş olup bu denklemlere göre farklı soğutma hızlarında (2,5-5-10-20°C/dk) $\ln\beta$ değerleri hesaplandıktan sonra belirli yüzde kristallenme değerlerine (% 10-30-50-70-90) karşılık gelen zaman değerlerinden de $\ln t$ değerleri bulunmuştur. Liu-Mo methoduna göre hesaplanan $\ln\beta$ değerlerine karşı $\ln t$ grafikleri Şekil 5.83-5.98’de görülmektedir.



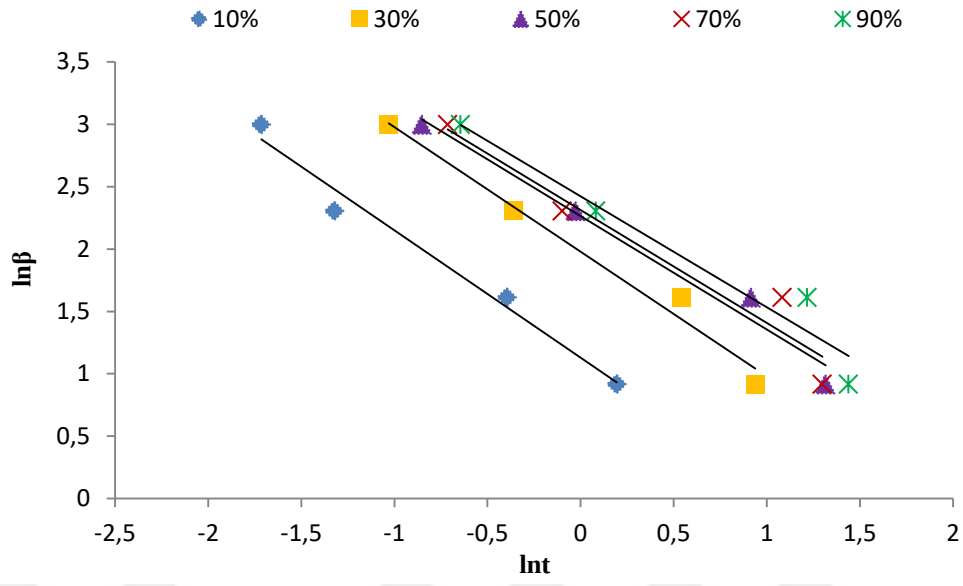
Şekil 5.83. Saf PVDF için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



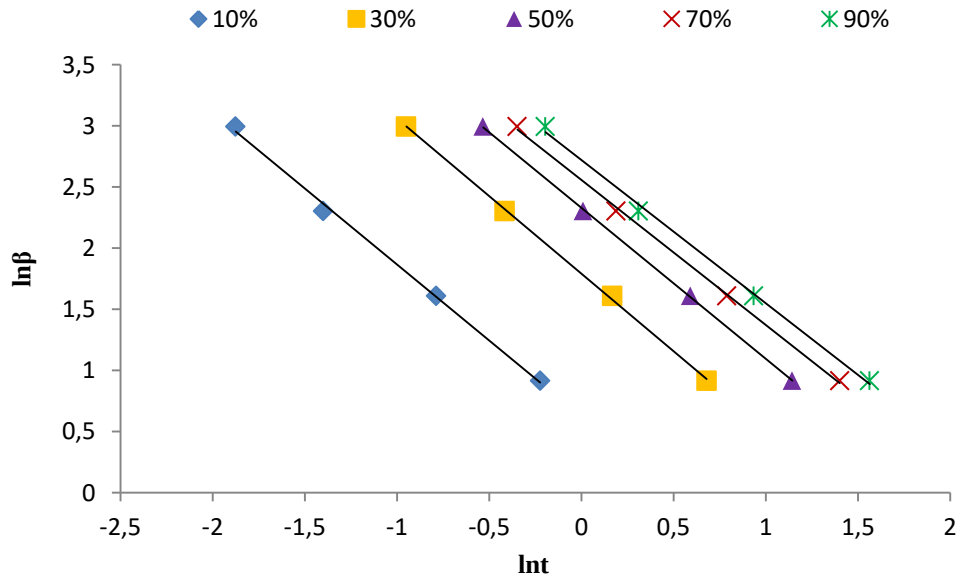
Şekil 5.84. PVDF/BT5 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



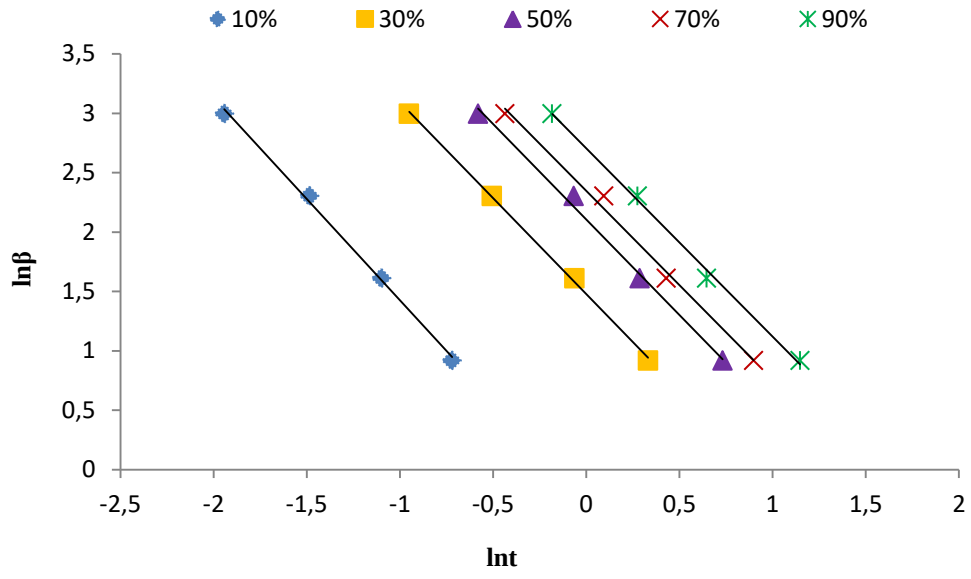
Şekil 5.85. PVDF/BT10 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



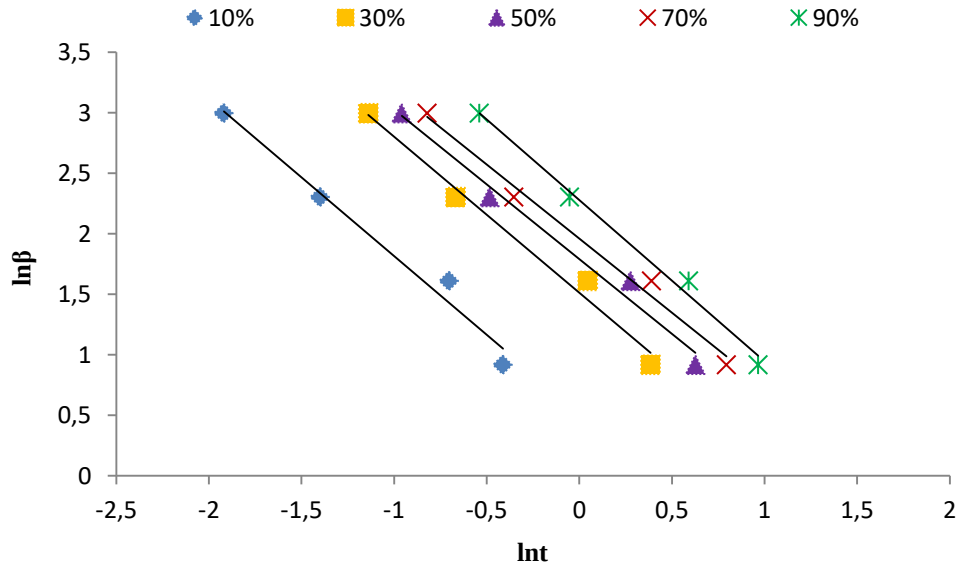
Şekil 5.86. PVDF/BT15 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



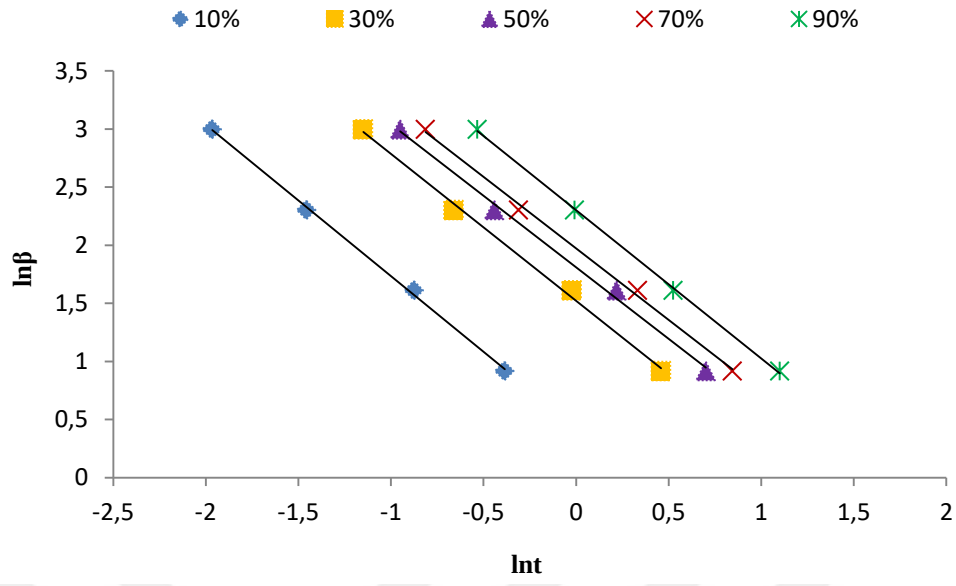
Şekil 5.87. PVDF/BT20 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



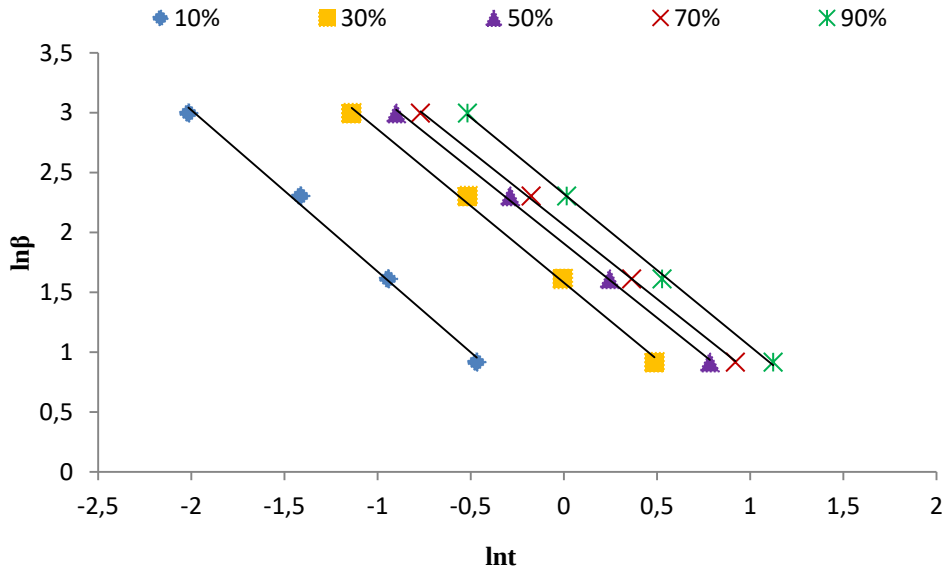
Şekil 5.88. PVDF/BT30 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



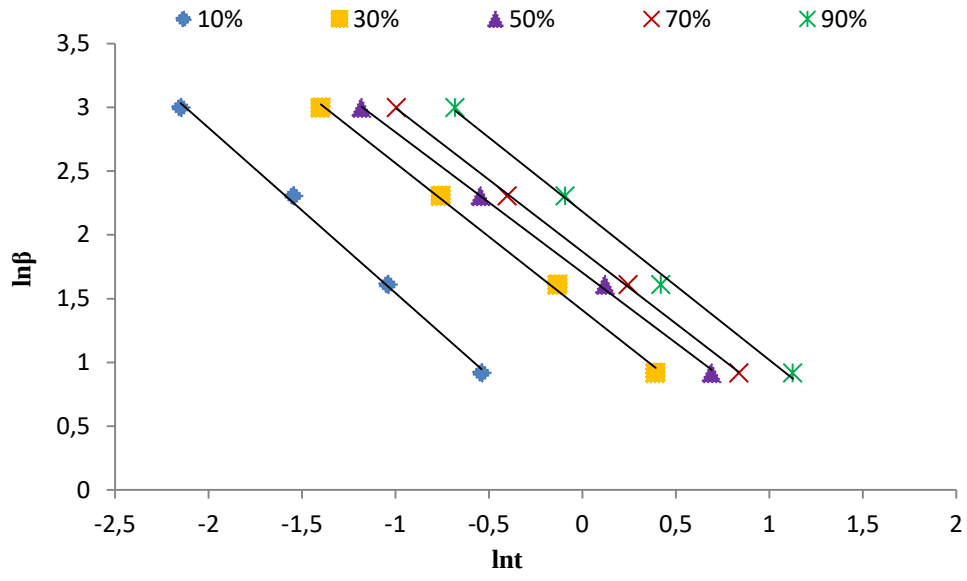
Şekil 5.89. PVDF/BT-APS5 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



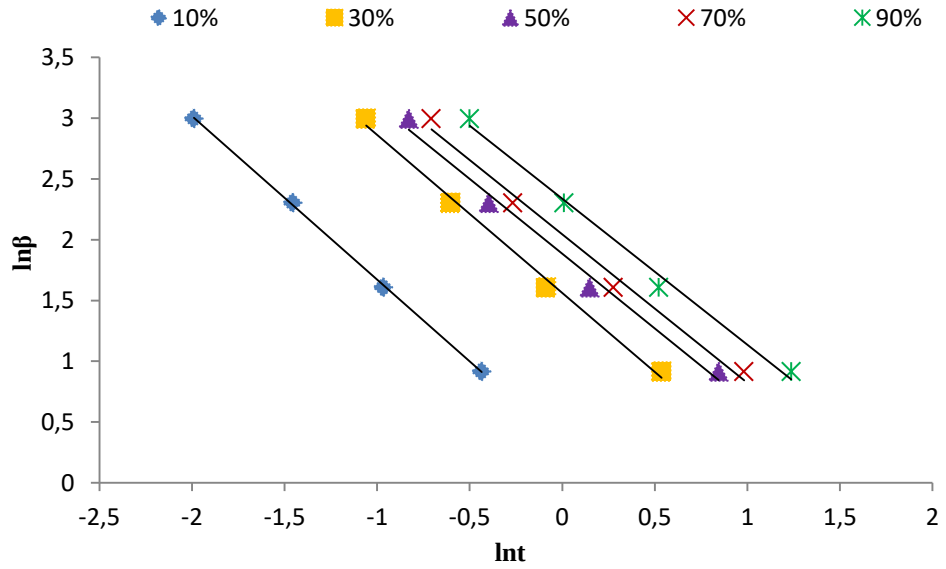
Şekil 5.90. PVDF/BT-APS10 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



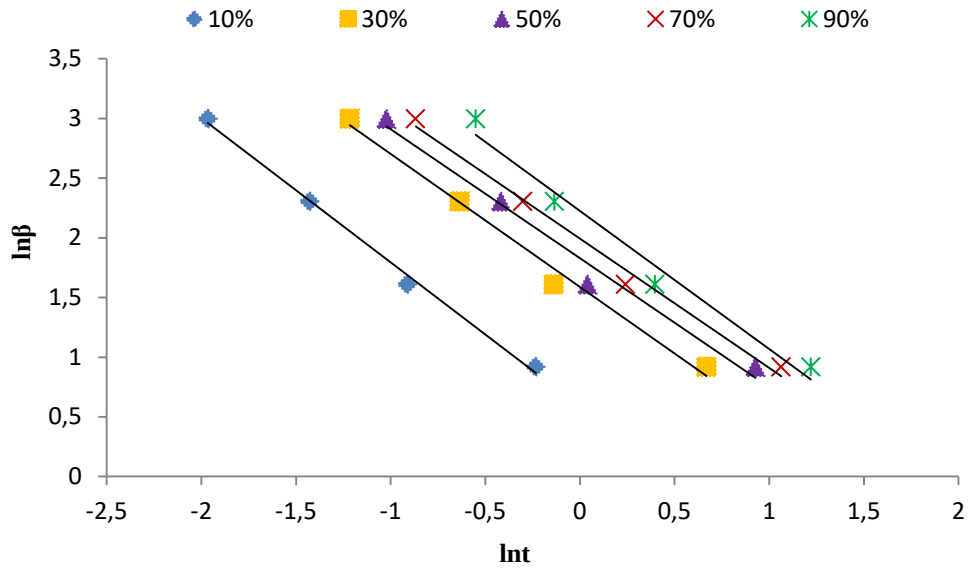
Şekil 5.91. PVDF/BT-APS15 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



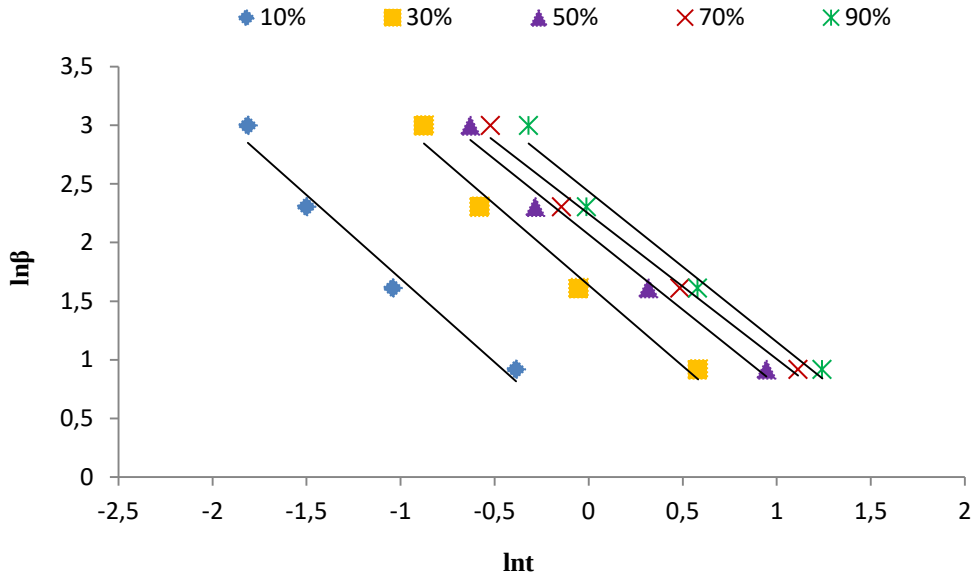
Şekil 5.92. PVDF/BT-APS20 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



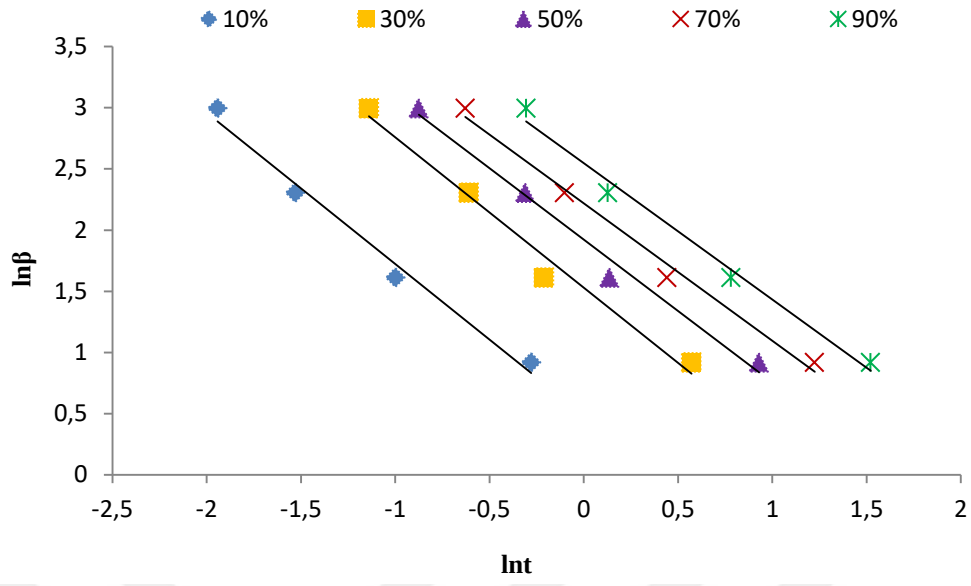
Şekil 5.93. PVDF/BT-APS30 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



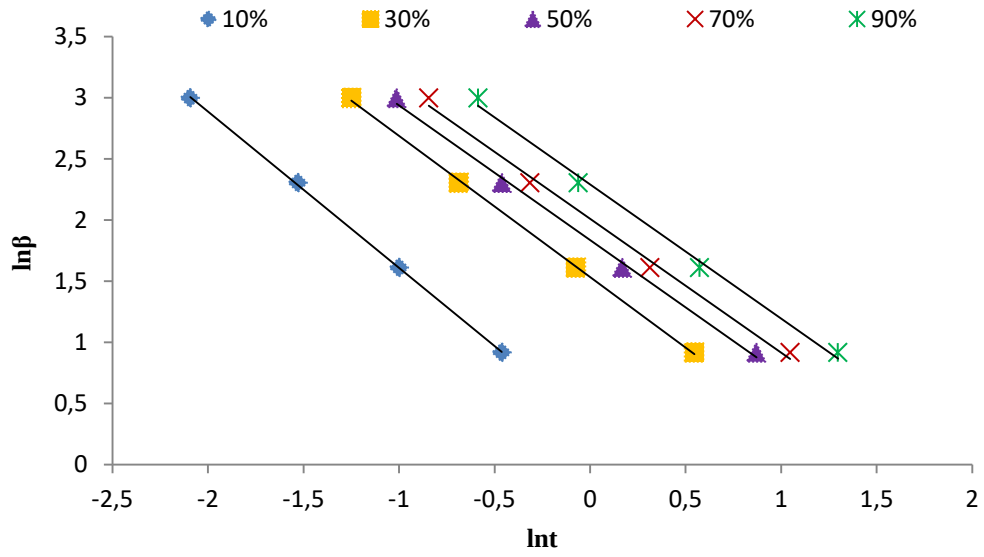
Şekil 5.94. PVDF/BT@PANI5 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



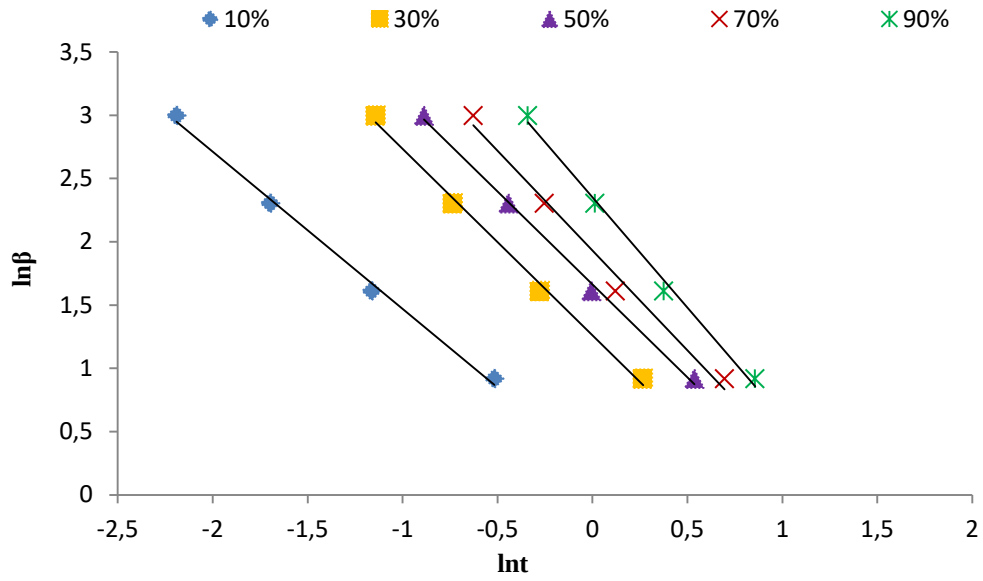
Şekil 5.95. PVDF/BT@PANI10 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



Şekil 5.96. PVDF/BT@PANI15 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



Şekil 5.97. PVDF/BT@PANI20 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği



Şekil 5.98. PVDF/BT@PANI30 için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafiği

Yukarıdaki grafiklerde (Şekil 5.83-5.98) verilen $\ln\beta$ ve $\ln t$ parametreleri arasında genel olarak doğrusal bir ilişki görülmektedir. Kinetik parametre $F(T)$ ve α değerleri sırasıyla kayma noktasından ve eğimden elde edilebilmektedir. Örneklerin farklı yüzde relatif kristalinite değerlerine karşılık gelen Liu-Mo sabitleri Tablo 5.3'te görülmektedir.

Tablo 5.3. PVDF, PVDF/BT, PVDF/BT-APS, PVDF/BT@PANI için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen kinetik parametreler

Numune	X(T) (%)	α	F(T)
PVDF	10	1,19	1,24
	30	1,21	5,51
	50	1,20	7,03
	70	1,21	8,14
	90	1,23	10,42
PVDF/BT5	10	1,61	1,27
	30	1,44	4,87
	50	1,38	6,68
	70	1,42	8,14
	90	1,63	12,19
PVDF/BT10	10	1,27	1,99
	30	1,25	6,79
	50	1,22	10,24
	70	1,20	12,09
	90	1,20	14,35

Tablo 5.3.'ün devamı (1)

PVDF/BT15	10	1,01	3,09
	30	0,99	7,23
	50	0,90	9,61
	70	0,90	10,09
	90	0,88	11,26
PVDF/BT20	10	1,24	1,86
	30	1,26	5,99
	50	1,23	10,27
	70	1,18	12,90
	90	1,17	15,20
PVDF/BT30	10	1,71	1,32
	30	1,61	4,38
	50	1,60	8,22
	70	1,58	10,46
	90	1,58	14,93
PVDF/BT-APS5	10	1,33	1,58
	30	1,32	4,38
	50	1,29	5,75
	70	1,28	6,87
	90	1,33	9,75
PVDF/BT-APS10	10	1,30	1,54
	30	1,26	4,58
	50	1,23	6,11
	70	1,23	7,18
	90	1,27	9,99
PVDF/BT-APS15	10	1,35	1,38
	30	1,28	4,85
	50	1,23	6,73
	70	1,23	7,86
	90	1,27	10,20
PVDF/BT-APS20	10	1,29	1,27
	30	1,15	4,09
	50	1,10	5,49
	70	1,12	6,48
	90	1,16	8,86
PVDF/BT-APS30	10	1,34	1,38
	30	1,30	4,76
	50	1,23	6,58
	70	1,22	7,71
	90	1,20	10,35
PVDF/BT@PANI5	10	1,21	1,72
	30	1,11	4,76
	50	1,07	6,17
	70	1,08	7,14
	90	1,14	8,92

Tablo 5.3.'ün devamı (2)

PVDF/BT@PANI10	10	1,42	1,30
	30	1,38	5,13
	50	1,28	7,91
	70	1,23	9,43
	90	1,18	7,65
PVDF/BT@PANI15	10	1,23	1,62
	30	1,22	4,61
	50	1,16	6,82
	70	1,12	9,19
	90	1,11	12,78
PVDF/BT@PANI20	10	1,27	1,39
	30	1,15	4,63
	50	1,10	6,27
	70	1,09	7,42
	90	1,10	9,89
PVDF/BT@PANI30	10	1,37	1,09
	30	1,29	4,53
	50	1,195	6,63
	70	1,20	8,06
	90	1,21	11,16

Tabloda “ α ”, kompozitlerin Avrami sabiti n ile Ozawa sabiti m arasındaki orandır ($\alpha = n/m$) (Sánchez, Redondo, González-Benito, 2015). “ α ” değerleri arasındaki farkın minimum olmasıyla Liu-Mo metodu nanokompozitlerdeki PVDF’in izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini açıklamakta başarılı bir yöntem olarak bulunmuştur.

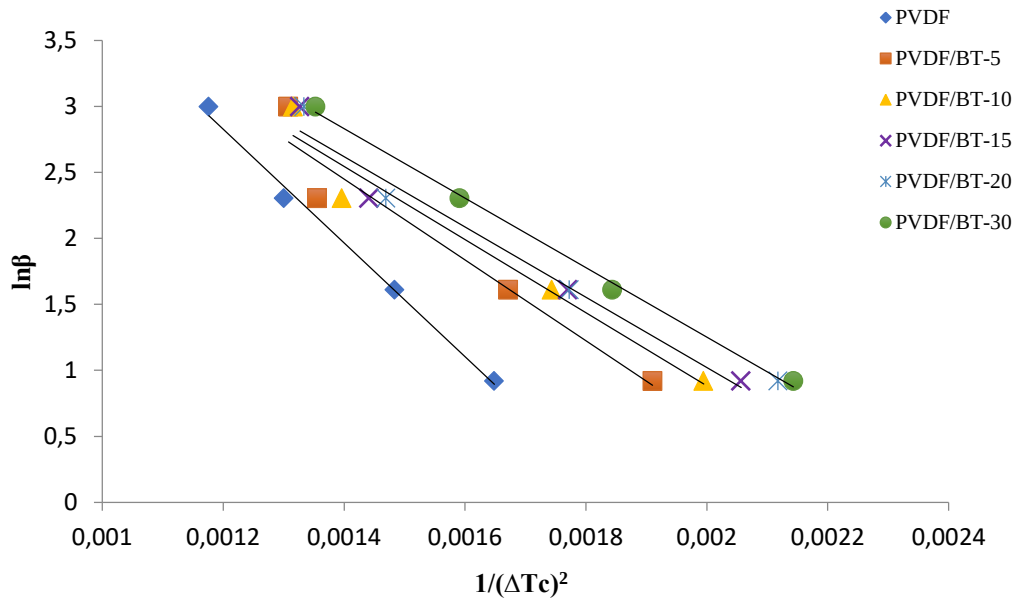
Şekil 5.83-5.98’den elde edilen eğrilerin doğrusallığı Liu-Mo’ya ait Avrami-Ozawa metodunun uygunluğunu belirlemektedir. Eğriler ne kadar doğrusal ise uygulanan metod o kadar uygun olmaktadır (Wu vd., 2007). Birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinde; $F(T)$ ’nin küçük değerler alması birim zamanda belirlenmiş bir kristalinite değerine ulaşmak için düşük soğutma hızlarına, yüksek olması durumunda ise yüksek soğutma hızlarına ihtiyaç olduğu anlamına gelmektedir. $F(T)$ değerleri, relatif kristalinite derecesinin artmasıyla artar, bu da kristallenme mekanizmasının süreç boyunca değiştiğini gösterir (Sánchez, Redondo, González-Benito, 2015).

Tablo 5.3’de saf PVDF filminin $F(T)$ değerlerinin, BT’nin eklenmesi ile yükseldiği görülmüştür. $F(T)$ değerinin artması aynı kristalizasyon süresinde daha yüksek kristallenme elde etmek için daha yüksek soğutma hızının gerekliliğini ifade

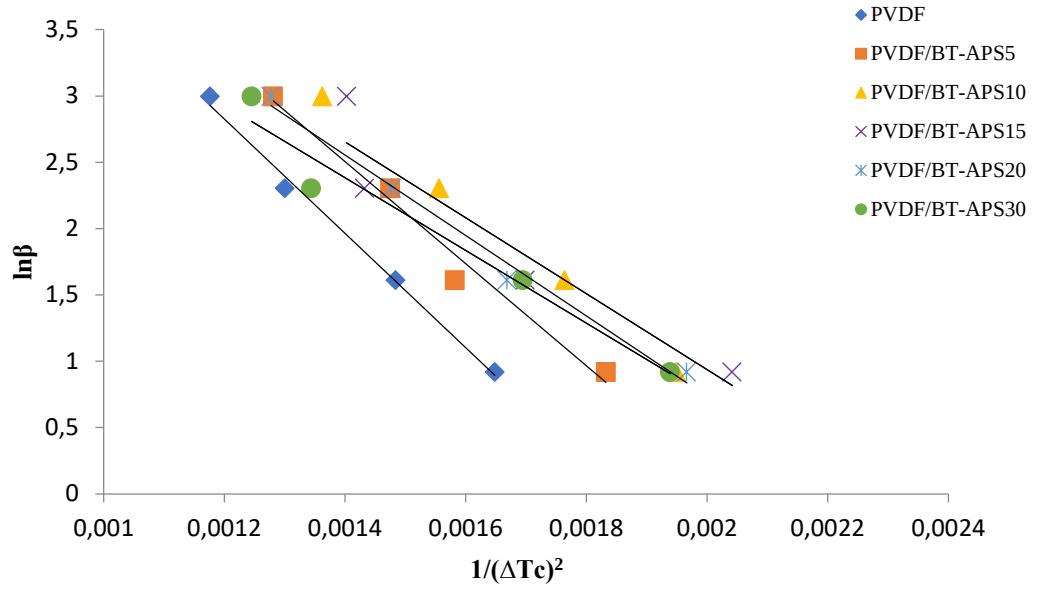
eder. (Lin vd., 2020). Özellikle PANI ile kaplanmış BT için bu değerler daha yüksektir. Yani PVDF/BT@PANI kompozitlerinin kristallenebilmesi için yüksek soğutma hızlarına ihtiyacı vardır.

Polimerlere katkı maddelerinin ilavesi ve kompozit oluşturulması onların mekanik ve ısı özelliklerini değiştirebilir (Pluta, 2002). Katkı maddelerinin çekirdeklenme ajanı gibi davranıp davranmadığı önemlidir ve bu nedenle, çekirdeklenme aktivite şiddeti ölçülmelidir. Dobrev ve Gutzow çekirdeklenme aktivitesi, “ φ ” olarak adlandırılan çekirdeklenme ajan etkisini ölçmek için bir metot önermişlerdir. Denklem 2.7 kullanılarak çekirdeklenme aktivitesi (φ) değerleri bulunmaktadır. B^* heterojen ortamı, B ise homojen ortam parametrelerini tanımlamaktadır. Eğer katkı maddeleri bir çekirdeklenme ajanı gibi davranırsa φ değeri 0’a yakın; diğer durumda ise bu değer 1’e yakın olacaktır.

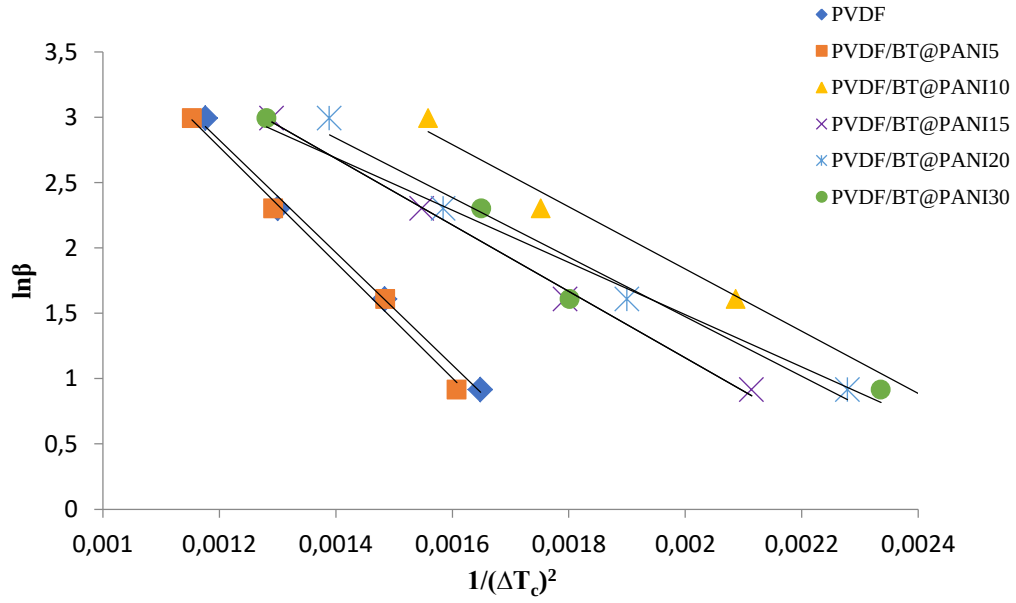
Şekil 5.99-5.101’de PVDF ve nanokompozitlerinin $\ln\beta-1/(\Delta T_c)^2$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.99. PVDF ve PVDF/BT filmlerinin çekirdeklenme aktivitesi eğrileri



Şekil 5.100. PVDF ve PVDF/BT-APS filmlerinin çekirdeklenme aktivitesi eğrileri



Şekil 5.101. PVDF ve PVDF/BT@PANI filmlerinin çekirdeklenme aktivitesi eğrileri

Tablo 5.4. PVDF, PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI nanokompozitleri için Dobrev-Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerle elde edilmiş aktivasyon enerjisi değerleri

Numune	B	B*	$\phi = B^*/B$	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Kissinger)	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Takhor)
PVDF	4307	-	-	-492,94	-486,02
PVDF/BT-5	-	3601	0,7107	-447,41	-440,47
PVDF/BT-10	-	2772	0,6436	-416,26	-409,31
PVDF/BT-15	-	2663	0,6111	-393,00	-396,23
PVDF/BT-20	-	2525	0,5862	-376,37	-377,38
PVDF/BT-30	-	2333	0,5416	-359,74	-429,34
PVDF/BT-APS5	-	3848	0,8934	-499,11	-492,16
PVDF/BT-APS10	-	3521	0,8175	-452,29	-445,35
PVDF/BT-APS15	-	2864	0,6649	-441,61	-434,65
PVDF/BT-APS20	-	2761	0,6410	-417,36	-410,42
PVDF/BT-APS30	-	2740	0,6361	-410,58	-403,64
PVDF/BT@PANI5	-	3654	0,8485	-486,45	-479,54
PVDF/BT@PANI10	-	2381	0,5403	-442,69	-435,71
PVDF/BT@PANI15	-	2541	0,5889	-369,12	-362,15
PVDF/BT@PANI20	-	2180	0,5293	-352,98	-345,99
PVDF/BT@PANI30	-	1999	0,4641	-321,57	-314,63

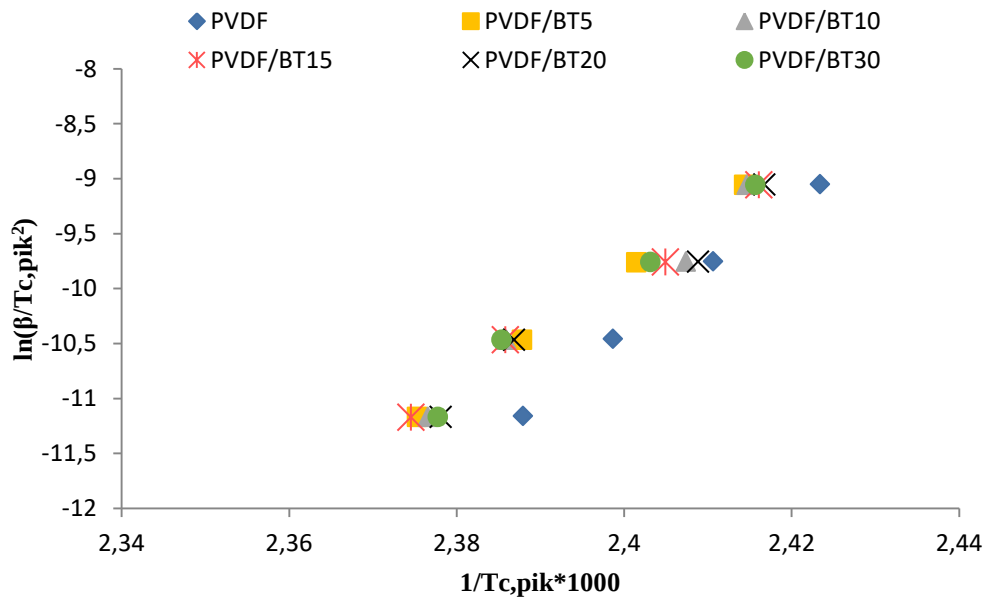
Tablo 5.4'te; PVDF/BT, PVDF/BT-APS ve PVDF/BT@PANI nanokompozitleri için katkı oranları arttırıldıkça B*/B değerlerinin sıfıra yaklaştırmıştır. B*/B değerlerinin düşük derişimlerde 1'e yakın olduğu görölmektedir. Elde edilen değerlerden BT nano partiküllerinin yüksek yükleme oranlarında bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandıkları görölmektedir.

Tablo 5.4'te verilen aktivasyon enerji değerleri hesaplanırken Kissinger ve Takhor'un önerdiği modeller kullanılmıştır. Denklem 2.9'da verilen Kissinger yöntemi ile $1/(T_{c,pik}^2)$ 'e karşı $\ln(\beta/T_{c,pik})$ ve Denklem 2.10'dan Takhor yöntemi ile $1/(T_{c,pik})$ 'e karşı $\ln\beta$ grafiğı çizilerek doğruların eğiminden $(-\Delta E/R)$ değeri elde edilir. Bu grafikler Şekil 5.102-5.107'de verilmiştir.

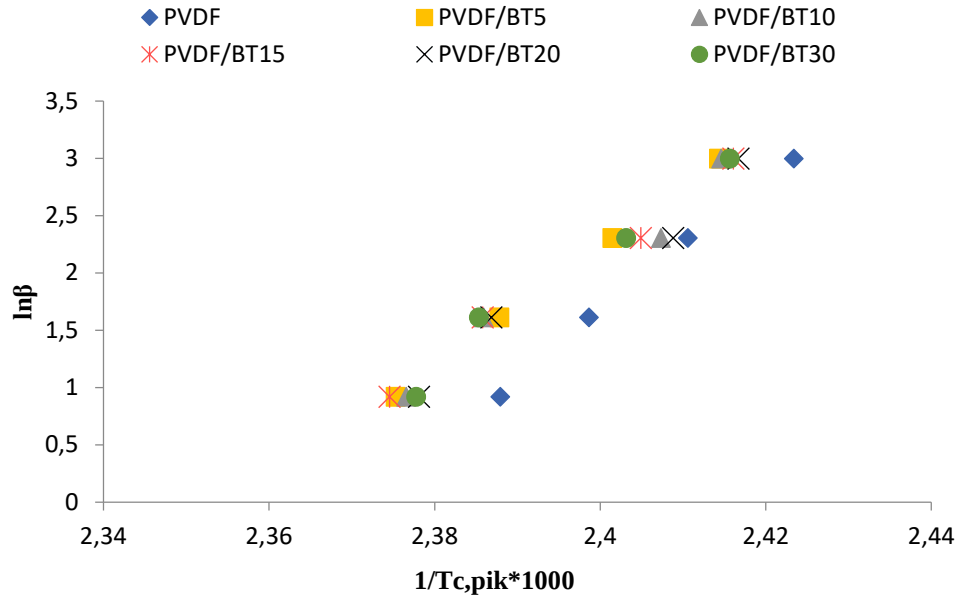
Kristalizasyon yeteneğı aktivasyon enerjisi değeriyle yakından ilgilidir. Aktivasyon enerjisinin düşük olması örneğın kristalizasyon yeteneğının yüksek olması demektir (Ge vd., 2010). İki yöntemle de hesaplanan değerler hemen hemen aynı bulunmuştur ve bu yöntemlerin her ikisinin de kristalleşme aktivasyon enerjisini tanımlamak için yeterli olduğu anlamına gelmektedir. Değerlerin negatif çıkmasının nedeni; eriyikten kristalleşmeye geçiş sırasında enerji salınımı gerçekleşmesidir (Liu

vd., 2019). Negatif aktivasyon enerjisi değerleri sıcaklık düştükçe kristalleşme mekanizmalarının hızlandırıldığı anlamına gelmektedir. Ancak, literatürde heterojen olarak kristalize edilmiş sistemler için negatif aktivasyon enerjisi değerlerine karar vermek için görüş ayrılıkları bulunmaktadır. Bazı araştırmacılar ΔE değerlerini negatif olarak bildirirken, bazıları sadece mutlak değerlerle karşılaştırmıştır (Oburoğlu vd., 2012). Saf PVDF'in aktivasyon enerjisinin kompozitlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da kompozitlerin daha düşük kristallenme yeteneğine sahip olduğu anlamına gelir. BT esaslı katkı maddeleri heterojen çekirdeklenmeye yardımcı olmamış ve kristal büyümesini desteklememiştir. Özellikle her iki yöntem için de en yüksek aktivasyon enerjisi değerleri BT@PANI30 katkı maddesinin eklenmesiyle görülmektedir. Bu da BT@PANI'nin derişimi arttıkça PVDF'in kristalizasyonunu düşürdüğü anlamına gelmektedir. Yüksek derişimde BT@PANI içeren kompozitin eriyik kristalizasyonu için enerji bariyeri, dolgu maddesi olarak BT ve BT@APS içeren saf PVDF ve kompozitlerden daha yüksektir. Genel olarak kompozitlerdeki katkı maddeleri derişimi arttıkça aktivasyon enerjileri yükselme göstermekte, yani kristalizasyon yetenekleri düşmektedir.

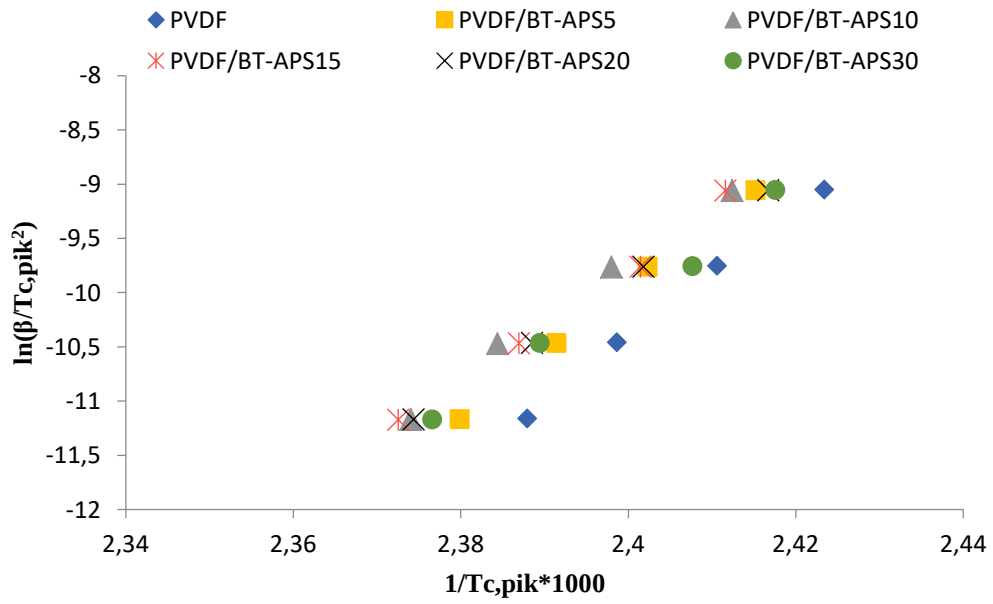
Aşağıda Şekil 5.102-5.107'de, örneklerin Kissinger ve Takhor grafikleri verilmiştir.



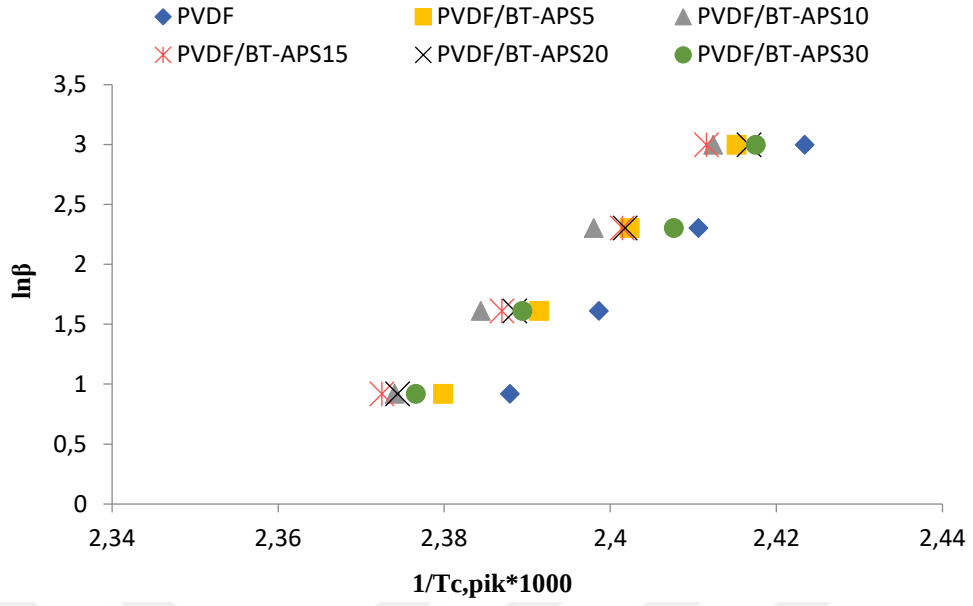
Şekil 5.102. PVDF ve PVDF/BT için Kissinger grafiği



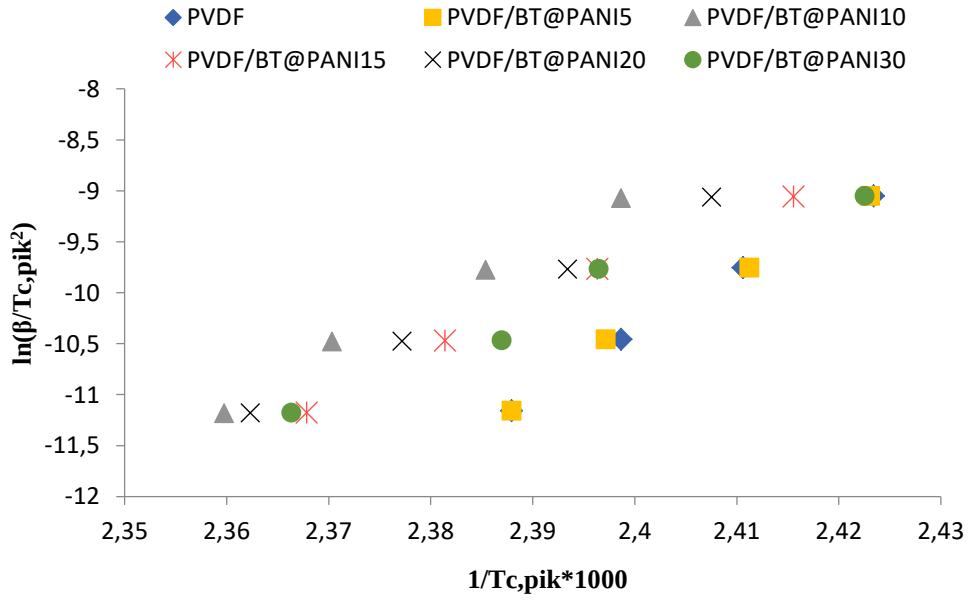
Şekil 5.103. PVDF ve PVDF/BT için Takhor grafiği



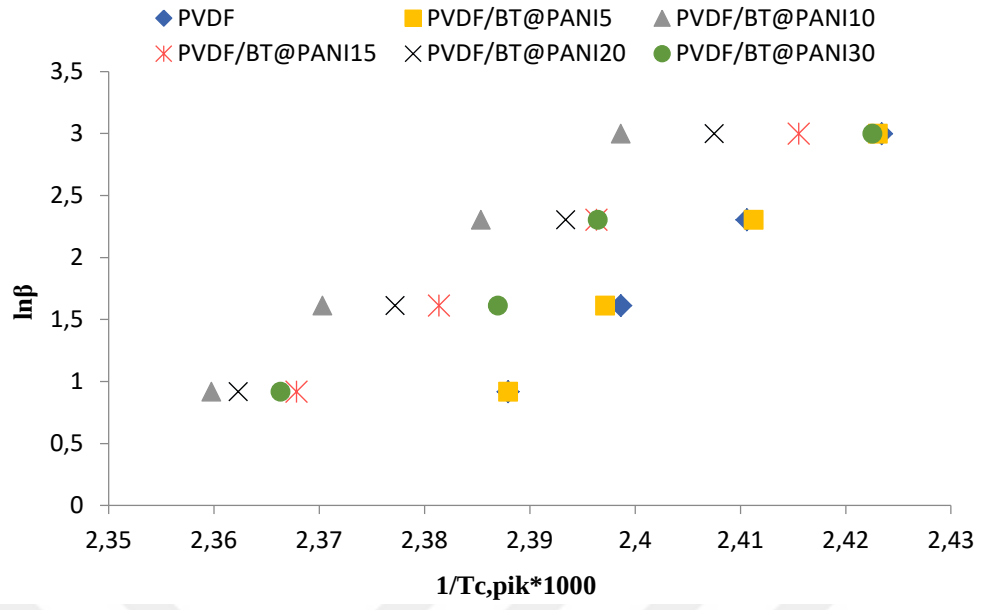
Şekil 5.104. PVDF ve PVDF/BT-APS için Kissinger grafiği



Şekil 5.105. PVDF ve PVDF/BT-APS için Takhor grafiği



Şekil 5.106. PVDF ve PVDF/BT@PANI için Kissinger grafiği



Şekil 5.107. PVDF ve PVDF/BT@PANI için Takhor grafiği

6. SONUÇLAR

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında baryum titanat nanopartikülleri PVDF polimer matrise eklenerek, elde edilen kompozitlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla BT hem saf halde hem silanla modifiye edilerek hem de PANI ile kaplanarak PVDF içerisine katılmış ve çözelti döküm yöntemi ile kompozitler hazırlanmıştır.

Yüzey modifikasyonlarının başarılı olup olmadığını incelemek amacıyla BT esaslı nanopartiküllerin FTIR, XRD, TGA ve TEM analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Saf PVDF ve PVDF/BT, PVDF/BT-APS, PVDF/BT@PANI nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun için Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami ve Ozawa, Kissinger, Takhor ve Dobrev ve Gutzow modelleri kullanılmıştır. SEM analizi ile nanopartiküllerin matris içerisindeki dağılımı incelenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- FTIR analizinde, öncelikle BT, BT-APS ve BT@PANI nanopartiküllerinin yapısal özellikleri incelenmiştir. PVDF'in α ve β fazları gözlemlenmiş ve bu fazların BT eklenmesinden sonra da aynı kaldığı görülmüştür.
- XRD spektrumları incelendiğinde BT ve BT-APS yapısında bir fark görülmemiş, BT@PANI spektrumunda ise saf PANI'ye ait $2\theta=21.2^\circ$ ve $2\theta=25.3^\circ$ karakteristik pikleri gözlemlenmiştir. Yarı kristal yapıdaki PVDF'in karakteristik pik şiddetleri $2\theta=18.5^\circ$, 20.1° ve 20.7° sırası ile α (100), α (020) ve α (110)'a karşılık gelmektedir. Kompozitlerde yapıya BT'nin eklenmesiyle PVDF piklerinde azalarak kaybolma ve BT karakteristik piklerinde eklenen katkı miktarı doğrultusunda artış görülmektedir.
- TEM analizi BT@PANI'nin çekirdek-kabuk yapısını doğrular nitelikte olup, küresel BT tanelerinin dışında PANI kabuk kalınlığı yaklaşık 24 nm olarak ölçülmüştür.
- SEM analizinde kompozitlerin morfolojik özellikleri incelenmiştir. PVDF matrisinde BT dağılımına bakıldığında aglomerasyonlar görülmüş ve bu düzensizlikler BT derişimi arttıkça çoğalmıştır.
- TGA analizinde tüm nanaopartiküllerin yüksek termal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. BT ve BT/APS için numunelerin ağırlık kaybı 800°C civarında BT<BT-APS şeklindedir. Bu da silanın BT yüzeyine başarıyla aşılandığını

doğrulamaktadır. Daha yüksek sıcaklıkta (350–700°C), polimer zincirleri yapısal olarak bozunmaktadır. BT@PANI örneğinde 800°C’de kütle kaybı yaklaşık %17,7 ve BT örneğinde ise %2,2 olarak bulunmuştur.

- DSC izotermal olmayan kinetik çalışmalarına baktığımızda, PVDF’in daha yüksek kristallenme oranına sahip olduğu görülmüştür. PVDF esaslı kompozitlerde kristallenme dereceleri derişime bağılı olarak azalmıştır. Yarılanma zamanları belirli bir soğutma hızında PVDF’in BT nanokompozitlerinin, saf PVDF’e göre daha hızlı olduğunu göstermiştir. Avrami temelli kinetik analizlerinden, hazırlanan nanokompozitler için oluşan çekirdeklerin kristallenmenin başladığı andan itibaren yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutlu büyüme gösterdiği bulunmuştur. Tüm nanokompozitler için çizilen Ozawa grafiklerinin lineer olmaması sebebiyle Ozawa’nın bu çalışma için izotermal olmayan kristalizasyon modelini desteklemediği görülmüştür. Bunun nedeni kompozitlerde kristalizasyonun yüksek soğutma hızlarında başlangıç aşamasında meydana gelirken, düşük soğutma hızlarında ikincil kristalizasyonun gerçekleştiği son aşamada meydana gelmiş olabileceğidir. Bu yüzden çalışmalara birleştirilmiş Avrami ve Ozawa modeli ile devam edilmiş sonuçların hem kristalizasyon yarılanma süresi hem de Avrami analizleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Saf PVDF filminin $F(T)$ değerlerinin, BT’nin eklenmesi ile arttığı görülmüştür. Bu değerlerin PVDF/BT@PANI kompoziti için diğer örneklere göre daha yüksek olması, kristallenebilmesi için daha yüksek soğutma hızlarına ihtiyacı olduğunu göstermektedir. Dobrev ve Gutzow modelinde, elde edilen değerlerden BT nanopartiküllerinin yüksek yükleme oranlarında bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandıkları görülmektedir. Son olarak Kissinger ve Takhor yöntemlerine dayanarak PVDF ve kompozitleri için izotermal olmayan kristalizasyon için aktivasyon enerjileri değerlendirildiğinde, PVDF için ΔE ’nin değeri, farklı derişimlere sahip nanokompozitlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür. En yüksek aktivasyon enerjisi değerleri BT@PANI ilavesinde görülmüş olup, BT-APS ve saf BT’ye göre PVDF’in kristallenme yeteneğini daha çok düşürdüğü belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- Andersson, O. H., Karlsson, K. H., Kangasniemi, K., & Xli-Urpo, A. (1988). Models for physical properties and bioactivity of phosphate opal glasses. *Glastechnische Berichte*, 61(10), 300-305.
- Arslan, F. (2011). Karbon Nanotüp Takviyeli Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi. Ankara, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ataş, A. (2007). Dokuma fiber takviyeli paralel pim delikli tabakalı polyester kompozit plakaların statik yük altındaki davranışlarının incelenmesi. Balıkesir, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bagherzadeh, R., Gorji, M., Bafgi, M. S., & Saveh-Shemshaki, N. (2017). Electrospun conductive nanofibers for electronics. *Electrospun nanofibers*, Woodhead Publishing, 467-519.
- Beygisangchin, M., Abdul Rashid, S., Shafie, S., Sadrolhosseini, A. R., & Lim, H. N. (2021). Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers*, 13(12), 2003.
- Biswas, S., Dutta, B., & Bhattacharya, S. (2015). Correlation between nucleation, phase transition and dynamic melt-crystallization kinetics in PANI/PVDF blends. *RSC Advances*, 5(91), 74486-74498.
- Bose, S., & Mahanwar, P. A. (2005). Effects of titanate coupling agent on the properties of mica-reinforced nylon-6 composites. *Polymer Engineering & Science*, 45(11), 1479-1486.
- Bradbury, S. , Joy, . David C. and Ford, . Brian J. (2019, September 23). *Transmission electron microscope*. *Encyclopedia Britannica*.
- Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, A., & Bloch, D. R. (Eds.). (1999). *Polymer handbook*, Vol. 89, New York: Wiley.
- Büyüksırt, T., & Kuleaşıan, H. (2014). Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda*, 39(4), 235-241.
- Cebe, P. (1988). Non-isothermal crystallization of poly (etheretherketone) aromatic polymer composite. *Polymer Composites*, 9(4), 271-279.
- Chawla, K. K. (2012). Composite materials: Science and Engineering. Springer Science & Business Media.

- Chen, Q., Yu, S., Sun, R., & Xie, S. (2013, August). Preparation and dielectric properties of BaTiO₃@PANI filled PVDF composites. *14th International Conference on Electronic Packaging Technology*. 351-355.
- Choi, S. H., Kim, I. D., Hong, J. M., Park, K. H., & Oh, S. G. (2007). Effect of the dispersibility of BaTiO₃ nanoparticles in BaTiO₃/polyimide composites on the dielectric properties. *Materials Letters*, 61(11-12), 2478-2481.
- Coburn, N., Douglas, P., Kaya, D., Gupta, J., & McNally, T. (2018). Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of composites of poly (propylene) and MWCNTs. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 1(1), 99-110.
- Costa, P. M. F. J., Silva, J., Sencadas, V., Costa, C. M., Van Hattum, F. W. J., Rocha, J. G., & Lanceros-Méndez, S. (2009). The effect of fibre concentration on the α to β -phase transformation, degree of crystallinity and electrical properties of vapour grown carbon nanofibre/poly (vinylidene fluoride) composites. *Carbon*, 47(11), 2590-2599.
- Çelen, R. & Ulçay, Y. (2018). Baryum titanatın tekstilde elektromanyetik kalkanlama uygulamalarında kullanımı. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 23(2), 29-44.
- Çağar, P. (2021). Endüstriyel ürünlerin tasarımında yaygın yer edinen polimer matrisli kompozit malzemelerin özellikleri. *Turkish Journal of Fashion Design and Management*, 3(2), 79-88.
- Çelikkilek, M. (2009). TeO₂-WO₃ sisteminin termal ve mikroyapısal incelenmesi. İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dang, Z. M., Wang, H. Y., & Xu, H. P. (2006). Influence of silane coupling agent on morphology and dielectric property in BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites. *Applied Physics Letters*, 89(11), Article 112902.
- Dang, Z. M., Yuan, J. K., Zha, J. W., Zhou, T., Li, S. T., & Hu, G. H. (2012). Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites. *Progress in Material Science*, 57(4), 660-723.
- Dohany, J. E. (2000). Fluorine-containing polymers, poly (vinylidene fluoride). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.

- Durmuş, A. (2001). Şekillendirilmiş poliolefinlerin DSC ile incelenmesi. İstanbul, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Elshereksi, N. W., Ghazali, M., Muchtar, A., & Azhari, C. H. (2017). Review of titanate coupling agents and their application for dental composite fabrication. *Dental Materials Journal*, 36(5), 539-552.
- Fan, Y., Wang, G., Huang, X., Bu, J., Sun, X., & Jiang, P. (2016). Molecular structures of (3-aminopropyl) trialkoxysilane on hydroxylated barium titanate nanoparticle surfaces induced by different solvents and their effect on electrical properties of barium titanate based polymer nanocomposites. *Applied Surface Science*, 364, 798-807.
- Fish, F. (2016). Universal model development of the human ankle foot region for ply pattern generation to be used in the manufacturing of passive dynamic ankle foot orthotics. Newark, University of Delaware.
- Fu, J., Hou, Y., Zheng, M., Wei, Q., Zhu, M., & Yan, H. (2015). Improving dielectric properties of PVDF composites by employing surface modified strong polarized BaTiO₃ particles derived by molten salt method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(44), 24480-24491.
- Ge, C., Shi, L., Yang, H., & Tang, S. (2010). Nonisothermal melt crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)/barite nanocomposites. *Polymer Composites*, 31(9), 1504-1514.
- Gong, X., Chen, Y., Tang, C. Y., Law, W. C., Chen, L., Wu, C., ... & Tsui, G. C. P. (2018). Crystallinity and morphology of barium titanate filled poly (vinylidene fluoride) nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(48), Article 46877.
- Gregorio, Jr, R., & Cestari, M. (1994). Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly (vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32(5), 859-870.
- Guo, X., Isayev, A. I., & Guo, L. (1999). Crystallinity and microstructure in injection moldings of isotactic polypropylenes. Part 1: A new approach to modeling and model parameters. *Polymer Engineering & Science*, 39(10), 2096-2114.
- Gülmez, S. (2018). Otomotiv endüstrisinde kullanılan polimer matrisli kompozit malzemeler. Denizli, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Gümüş, E. (2014). Poli (etilen tereftalat)-polipropilen harmanlarının kristalizasyon özelliklerinin incelenmesi. İstanbul, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gümüş, S., Ozkoc, G., & Aytac, A. (2012). Plasticized and unplasticized PLA/organoclay nanocomposites: Short-and long-term thermal properties, morphology, and nonisothermal crystallization behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(5), 2837-2848.
- Gündüz, T. (2001). İnrümental Analiz. Ankara, Gazi Kitabevi.
- Harris, L. (2011). A Study of the crystallisation kinetics in PEEK and PEEK composites. Birleşik Krallık, University of Birmingham.
- Hao, Y., Wang, X., Bi, K., Zhang, J., Huang, Y., Wu, L., ... & Li, L. (2017). Significantly enhanced energy storage performance promoted by ultimate sized ferroelectric BaTiO₃ fillers in nanocomposite films. *Nano Energy*, 31, 49-56.
- Hasegawa, R., Takahashi, Y., Chatani, Y. & Tadokoro, H. (1972). Crystal structures of three crystalline forms of poly (vinylidene fluoride). *Polymer Journal*, 3(5), 600-610.
- Hatakeyama, T., & Quinn, F. X. (1999). *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. Second edition. England. 77-78.
- Hocaoğlu, V. (2015). Bakır Ve Stronsiyum Katkılı Biyoaktif Cam Numunelerinin Kristalizasyon Kinetiğinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hu P., Gao, S., Zhang, Y., Zhang, L., & Wang, C. (2018). Surface modified BaTiO₃ nanoparticles by titanate coupling agent induce significantly enhanced breakdown strength and larger energy density in PVDF nanocomposite. *Composites Science and Technology*, 156, 109-116.
- Huang, W. S., Humphrey, B. D., & MacDiarmid, A. G. (1986). Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(8), 2385-2400.
- Jeziorny, A. (1978). Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC. *Polymer*, 19(10), 1142-1144.

- Jia, N., Xing, Q., Liu, X., Sun, J., Xia, G., Huang, W., & Song, R. (2015). Enhanced electroactive and mechanical properties of poly (vinylidene fluoride) by controlling crystallization and interfacial interactions with low loading polydopamine coated BaTiO₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, 453, 169-176.
- Jianbin, S., Yuan, C., ZHANG, B., Lixin, T., Rongrong, S., Haiyan, S., ... & Yonghuan, Y. (2020). Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PVDF and PVDF/PMMA Blends. *Research and Application of Materials Science*, 2(2).
- Kanar N., (2014). Polianilin/Huntit Kompozitinin in-situ Polimerizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi. İstanbul, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kane, S. R., Ashby, P. D., & Pruitt, L. A. (2009). ATR-FTIR as a thickness measurement technique for hydrated polymer-on-polymer coatings. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 91(2), 613-620.
- Kang Tiffany & Ye Peng, (2011). Isothermal Crystallization Study for Quality Assurance, Application note. Taiwan, PerkinElmer Inc. Kaohsiung.
- Kaya, A. İ. (2016). Kompozit malzemeler ve özellikleri. *Putech & Composite Poliüretan ve Kompozit Sanayi Dergisi*, 29, 38-45.
- Kim, S. H., Ahn, S. H., & Hirai, T. (2003). Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nanoparticle-filled poly (ethylene 2, 6-naphthalate). *Polymer*, 44(19), 5625-5634.
- Kissinger, H. E. (1956). Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217-221.
- Kodal, M. (2014). Plastikleştirilmiş poli (laktik asit) temelli nanokompozitlerinin fiziksel özellikleri ve kristalizasyon davranışının incelenmesi. Kocaeli, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kothandan, D., Jeevan Kumar, R., & Chandra Babu Naidu, K. (2018). Barium titanate microspheres by low temperature hydrothermal method: studies on structural,

- morphological, and optical properties. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 6(1), 1-6.
- Li, X., Guo, W., Zhou, Q., Xu, S., & Wu, C. (2007). Non-isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)/grafted carbon black composite. *Polymer Bulletin*, 59(5), 685-697.
- Lin, Y., Tang, Y., Wang, L., & Wang, X. (2020). Non-Isothermal Crystallization Behavior of Poly (vinylidene fluoride) in Dialkyl Phthalate Diluents during Thermally Induced Phase Separation Process. *Crystals*, 10(9), 782.
- Linzhi, L. I., & Shujuan, G. A. O. (2020). Polyaniline (PANI) and BaTiO₃ composite nanotube with high suspension performance in electrorheological fluid. *Materials Today Communications*, 24, Article 100993.
- Liu, T., Mo, Z., Wang, S., & Zhang, H. (1997). Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly (aryl ether ether ketone ketone). *Polymer Engineering & Science*, 37(3), 568-575.
- Liu, B., Hu, G., Zhang, J., & Wang, Z. (2019). The non-isothermal crystallization behavior of polyamide 6 and polyamide 6/HDPE/MAH/L-101 composites. *Journal of Polymer Engineering*, 39(2), 124-133.
- Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. M., & Li, K. (2011). Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of membrane science*, 375(1-2), 1-27.
- Liu, S., Xue, S., Zhang, W., & Zhai, J. (2014). Enhanced dielectric and energy storage density induced by surface-modified BaTiO₃ nanofibers in poly (vinylidene fluoride) nanocomposites. *Ceramics International*, 40(10), 15633-15640.
- Lovinger, A. J. (1982). Poly (vinylidene fluoride). In *Developments in crystalline polymers—1*. Springer, Dordrecht, 195-273.
- Ljungberg, N., and Wesslén, B. (2005). Preparation and properties of plasticized poly (lactic acid) films. *Biomacromolecules*, 6(3), 1789-1796.
- MacDiarmid, A. G., Manohar, S. K., Masters, J. G., Sun, Y., Weiss, H., & Epstein, A. J. (1991). Polyaniline: synthesis and properties of pernigraniline base. *Synthetic metals*, 41(1-2), 621-626.

- Martins, P., Lopes, A.C. and Lanceros-Mendez, S. (2014). Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*. 39(4), pp.683-706.
- Mashak, A., Ghaee, A., & Ravari, F. (2016). Effect of poly (n-vinylpyrrolidone) on the non-isothermal crystallization kinetics and viscoelastic properties of PVDF films. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33(4), 945-956.
- Montenegro, R. V. (2003). Crystallization, biomimetics and semiconducting polymers in confined systems. Postdam, Universität Potsdam.
- Nasir, S., Hussein, M. Z., Zainal, Z., Yusof, N. A., Zobir, S. A. M., & Alibe, I. M. (2019). Potential valorization of by-product materials from oil palm: A review of alternative and sustainable carbon sources for carbon-based nanomaterials synthesis. *BioResources*, 14(1), 2352-2388.
- Oburoğlu, N., Ercan, N., Durmus, A., & Kaşgöz, A. (2012). Effects of filler type on the nonisothermal crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate)(PBT) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(1), 77-91.
- Okay, O. (2003). Polimerik malzemelerin bugünü ve yarını. İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi.
- Onar, N. (2009). Sol-jel yöntemi kullanılarak tekstil materyallerinin elektriksel, manyetik ve mikrodalga özelliklerinin modifikasyonu ile görünmezlik özelliği kazandırılması. İzmir, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ozawa, T. (1971). Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, 12(3), 150-158.
- Özel, C., Koru, M. ve Bayram, Y. (2015). Mineral ve fiber içeren polimer betonların plaka sıcaklıklarına bağlı ısı iletkenlik katsayılarının incelenmesi. *SDÜ fen bilimleri enstitüsü dergisi*, 19(1), 27-33.
- Papageorgiou, G. Z., Achilias, D. S., Bikiaris, D. N., & Karayannidis, G. P. (2005). Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 427(1-2), 117-128.
- Parangusan, H., Ponnamm, D., & Al-Maadeed, M. A. A. (2018). Stretchable electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO nanofibers as piezoelectric nanogenerators. *Scientific reports*, 8(1), 1-11.

- Peng, Y., & Wu, P. (2004). A two dimensional infrared correlation spectroscopic study on the structure changes of PVDF during the melting process. *Polymer*, 45(15), 5295- 5299.
- Phan, T. T. M., Chu, N. C., Luu, V. B., Carriere, P., & Nguyen, X. H. (2010). A study on the graftreaction of γ -aminopropyl-trimethylsilane onto BaTiO₃ nanoparticles. *Vietnam Journal. Chemistry*, 48, 13-18.
- Piorkowska, E. & Rutledge, G. C. (Eds.). (2013). Handbook of polymer crystallization. John Wiley & Sons.
- Pluta, M., Galeski, A., Alexandre, M., Paul, M. A., & Dubois, P. (2002). Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(6), 1497-1506.
- Rangel-Olivares, F. R., Arce-Estrada, E. M., & Cabrera-Sierra, R. (2021). Synthesis and characterization of polyaniline-based polymer nanocomposites as anti-corrosion coatings. *Coatings*, 11(6), 653.
- Ren, M., Song, J., Zhao, Q., Li, Y., Chen, Q., Zhang, H., & Mo, Z. (2004). Primary and secondary crystallization kinetic analysis of nylon 1212. *Polymer international*, 53(11), 1658-1665.
- Saçak, M., Polimer kimyası. (2010). Ankara, Gazi Kitabevi.
- Saçak, M., Polimer kimyasına giriş. (1998). Ankara, Gazi Kitabevi.
- Sakayori, K. I., Matsui, Y., Abe, H., Nakamura, E., Kenmoku, M., Hara, T., ... & Ikeda, T. (1995). Curie temperature of BaTiO₃. *Japanese journal of applied physics*, 34(9S), 5443.
- Sánchez, F. A., Redondo, M., & González-Benito, J. (2015). Influence of BaTiO₃ submicrometric particles on the structure, morphology, and crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Applied Polymer Science*, 132(8).
- Sepehri A. (2012). Development of micro 3D structured polyvinylidene fluoride (PVDF) thin film. ABD, San Diego State University.
- Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. (1998). Principles of instrumental analysis. 5th Edition. Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H (çeviri) Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 850.

- Takhor, R. L. (1971). Advances in nucleation and crystallization of glasses. *American Ceramics Society, Columbus*, 166.
- Temel, S., Murat, N. E. B. İ., & Peker, D. (2017). Sol-gel döndürerek kaplama tekniği ile saydam iletken ZnO ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 5(3), 51-59.
- Tsai, S. W. & Hahn, H. T. (1980). Introduction to composite materials. (Vol. 1.)
- Tong, Y., Zhang, L., Bass, P., Rolin, T. D., & Cheng, Z. Y. (2018). Influence of silane coupling agent on microstructure and properties of CCTO-P(VDF-CTFE) composites. *Journal of Advanced Dielectrics*, 8(02), Article 1850008.
- Tong, Y., Li, L., Liu, J., Zhang, K., & Jiang, Y. (2019). Influence of coupling agent on the microstructure and dielectric properties of free-standing ceramic-polymer composites. *Materials Research Express*, 6(9), Article 095322.
- Torres Heredia, V. E. (2011). Silver nanostructures: chemical synthesis of colloids and composites nanoparticles, plamon resonance properties and silver nanoparticles monolayer films prepared by spin-coating. Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya.
- Tsuboi, T., Katayama, H., & Itoh, T. (2013). Crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride) composites containing zinc phenylphosphonate. *Polymer Engineering & Science*, 53(4), 843-848.
- Vijatović, M. M., Bobić, J. D., and Stojanović, B. D. (2008). History and challenges of barium titanate: Part II. *Science of Sintering*, 40(3), 235-244.
- Wang, Y., Shen, C., Li, H., Li, Q., & Chen, J. (2004). Nonisothermal melt crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(1), 308-314.
- Wang, Y., & Ding, T. (2020). Crystallization kinetics and morphology of dynamically vulcanized poly(vinylidene fluoride)/silicone rubber blends. *Polymer Bulletin*, 77(2), 671-686.
- Walock, M. J. (2012). Nanocomposite coatings based on quaternary metal-nitrogen and nanocarbon systems. Birmingham, The University of Alabama. .

- Wei, B., Chang, Q., Bao, C., Dai, L., Zhang, G., & Wu, F. (2013). Surface modification of filter medium particles with silane coupling agent KH550. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 434, 276-280.
- Wu, D., Wu, L., Wu, L., Xu, B. I. N., Zhang, Y., & Zhang, M. (2007). Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide/clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(9), 1100-1113.
- Xie, L., Wang, G., Jiang, C., Yu, F., & Zhao, X. (2021). Properties and applications of flexible poly(vinylidene fluoride)-based piezoelectric materials. *Crystals*, 11(6), 644.
- Yarıcı T. (2017). Yüzeyi modifiye edilmiş grafen ve karbon nanotüpünün poli(bütlen süksinat)'ın izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine etkilerinin incelenmesi. Kocaeli, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ye, H. J., Shao, W. Z., & Zhen, L. (2013). Crystallization kinetics and phase transformation of poly(vinylidene fluoride) films incorporated with functionalized BaTiO₃ nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(5), 2940-2949.
- Ying, L., Wang, P., Kang, E. T., & Neoh, K. G. (2002). Synthesis and characterization of poly(acrylic acid)-graft-poly(vinylidene fluoride) copolymers and pH-sensitive membranes. *Macromolecules*, 35(3), 673-679.
- You, Y., Du, X., Mao, H., Tang, X., Wei, R., & Liu, X. (2017). Synergistic enhancement of mechanical, crystalline and dielectric properties of polyarylene ether nitrile-based nanocomposites by unidirectional hot stretching–quenching. *Polymer International*, 66(8), 1151-1158.
- You, Y., Wang, Y., Tu, L., Tong, L., Wei, R., & Liu, X. (2018). Interface modulation of core-shell structured BaTiO₃@polyaniline for novel dielectric materials from its nanocomposite with polyarylene ether nitrile. *Polymers*, 10(12), 1378.
- Yusoff, N. (2019). Graphene–Polymer Modified Electrochemical Sensors. In graphene-based electrochemical sensors for biomolecules. *Elsevier*, 155-186.
- Zamiri, G., & Haseeb, A. S. M. A. (2020). Recent trends and developments in graphene/conducting polymer nanocomposites chemiresistive sensors. *Materials*, 13(15), 3311.

- Zhang, G. Q., Sun, F., Gao, L. P., Wang, L. N., Shao, M., & Liu, J. Q. (2007). Thermodynamics properties and isothermal crystallization kinetics of carbon black/poly (ethylene terephthalate) composites. *Journal of composite materials*, 41(12), 1477-1485.
- Zhang, B., Du, Y., Zhang, P., Zhao, H., Kang, L., Han, X., & Xu, P. (2013). Microwave absorption enhancement of Fe₃O₄/polyaniline core/shell hybrid microspheres with controlled shell thickness. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(3), 1909-1916.
- Zhang, C., Chi, Q., Dong, J., Cui, Y., Wang, X., Liu, L., & Lei, Q. (2016). Enhanced dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) composites filled with nano iron oxide-deposited barium titanate hybrid particles. *Scientific reports*, 6(1), 1-9.
- Zhou, T., Zha, J. W., Cui, R. Y., Fan, B. H., Yuan, J. K., & Dang, Z. M. (2011). Improving dielectric properties of BaTiO₃/ferroelectric polymer composites by employing surface hydroxylated BaTiO₃ nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(7), 2184-2188.
- Zhu, Y., Xiao, S., Shi, Y., Yang, Y., Hou, Y., & Wu, Y. (2014). A composite gel polymer electrolyte with high performance based on poly (vinylidene fluoride) and polyborate for lithium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 4(1), Article 1300647.
- Zhuang, Y., Li, F., Yang, G., Xu, Z., Li, J., Fu, B., ... & Zhang, S. (2014). Fabrication and piezoelectric property of BaTiO₃ nanofibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(9), 2725-2730.
- http-1: [https://depo.btu.edu.tr/dosyalar/metalurji/Dosyalar/Ayse_Kalemtas_Malzeme_Bilimi_Polimerler\(1\).pdf](https://depo.btu.edu.tr/dosyalar/metalurji/Dosyalar/Ayse_Kalemtas_Malzeme_Bilimi_Polimerler(1).pdf) (Erişim tarihi: 01.08.2021)
- http-2: <https://www.thoughtco.com/what-is-a-polymer820536> (Erişim Tarihi: 30.07.21)
- http-3: <https://pagev.org/pvdf> (Erişim tarihi: 10.08.2021)
- http-4: <https://www.kuark.org/2015/10/gecirimli-aktarimli-elektron-mikroskobu1/> (Erişim tarihi: 02.09.2021)

http-5: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8686147.htm
(Erişim tarihi: 10.10.2021)

http-6: <https://www.mooreanalytical.com/thermal-analysis-tga-dsc/>
(Erişim tarihi: 10.11.2021).

http-7:
https://www.lpdlabservices.co.uk/analytical_techniques/chemical_analysis/tga_interpret.php (Erişim tarihi: 03.10.2021)

http-8: Solef PVDF Design and Processing Guide,
<https://www.solvay.com/en/brands/solef-pvdf> (Erişim tarihi: 15.05.2021).

http-9: Nanografi.com
<https://shop.nanografi.com.tr/baryum-titanat-batio3-nano-tozu-safl-k-99-95-boyut-90-nm-kubik/> (Erişim tarihi: 01.09.2020).