

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

**İZOBORNİL METAKRİLAT İLE BENZİL METAKRİLAT KOPOLİMERİNİN
TERMAL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ÇİNKO OKSİTİN
ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YASEMİN SEÇİLMİŞ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. GAMZE BARIM**

ADİYAMAN, 2025

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen FEFYL/2022-0001 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

İZOBORNİL METAKRİLAT İLE BENZİL METAKRİLAT KOPOLİMERİNİN TERMAL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ÇİNKO OKSİTİN ETKİSİ

Yasemin SEÇİLMİŞ

Kimya Anabilim Dalı

Adıyaman Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak /2025

Danışman: Prof. Dr. Gamze BARIM

Bu çalışmada izobornil metakrilat (IBMA) ve benzil metakrilatın (BzMA) üç farklı bileşimdeki kopolimerleri serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlendi. Kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR teknikleriyle karakterize edilirken, bileşimleri $^1\text{H-NMR}$ yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen poli(izobornil metakrilat0.48-ko-benzil metakrilat) P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimerinin nano çinko oksit ile ağırlıkça %1, %5 ve %10 oranında kompozitleri hazırlandı. Kopolimerlerin ve kompozitlerin termal kararlılıkları ve camısı geçiş sıcaklıkları karşılaştırmalı olarak TGA ve DTA verileriyle incelendi. Kopolimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları polimer zincirinde IBMA birimleri arttıkça yükseldi. Nano ZnO ile üç farklı bileşimde hazırlanan kompozitlerin camısı geçiş sıcaklıkları, saf kopolimere göre azaldı. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemleri kullanılarak P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimeri ve P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10 kompozitinin termal bozunma kinetikleri termogravimetrik analiz verileri kullanılarak belirlendi. Çalışılan kopolimerin FWO ve KAS yöntemlerine göre belirlenen aktivasyon enerjileri sırasıyla 144,65 ve 142,10 kJ/mol olarak hesaplanırken, kompoziti için 221,45 ve 222,68 kJ/mol olarak hesaplandı. P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimerinin ve nano ZnO ile hazırlanan kompozitlerinin dielektrik davranışları frekansa bağlı olarak incelendi. Eklenen nano ZnO oranı arttıkça kompozitlerin dielektrik sabiti değerlerinin arttığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat); Polimer kompozit; ZnO; Aktivasyon enerjisi; Dielektrik

ABSTRACT

EFFECT OF ZINC OXIDE ON THE THERMAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF ISOBORNYL METHACRYLATE WITH BENZYL METHACRYLATE COPOLYMER

Yasemin SEÇİLMİŞ

Department of Chemistry

Adıyaman University, Graduate Education Institute, January /2025

Supervisor: Prof. Dr. Gamze BARIM

In this study, copolymers of isobornyl methacrylate (IBMA) and benzyl methacrylate (BzMA) in three different compositions were synthesized by free radical polymerization method. The structural characterization of the copolymers was carried out by ^1H -NMR and FT-IR techniques and their compositions were calculated by ^1H -NMR. Composites of the synthesized poly(isobornyl methacrylate-co-benzyl methacrylate) P(IBMA-co-BzMA) copolymer with nano zinc oxide at 1, 5 and, 10 wt% were prepared. The thermal stability and glass transition temperatures of the copolymers and composites were comparatively investigated using TGA and DTA data. The glass transition temperatures of the copolymers increased with increasing IBMA units in the polymer chain. The glass transition temperatures of composites prepared with nano ZnO in three different compositions decreased compared to pure copolymer. The thermal degradation kinetics of P(IBMA-co-BzMA) copolymer and P(IBMA-co-BzMA)/ZnO 10 wt% composite were determined using Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) methods by thermogravimetric analysis data. The activation energies of the studied copolymer determined according to the FWO and KAS methods were calculated as 144,65 and 142,10 kJ/mol, respectively, while 221.45 and 222.68 kJ/mol were calculated for the composite. The dielectric behaviors of P(IBMA-co-BzMA) copolymer and its composites prepared with nano ZnO were investigated as a function of frequency. It was determined that the dielectric constant values of the composites increased with increasing nano ZnO content.

Keywords: Poly(isobornyl methacrylate-co-benzyl methacrylate); Polymer composite; ZnO; Activation energy; Dielectric

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde bana rehberlik eden, çalışma sürecim boyunca bilgi ve desteklerini esirgemeyen ve sağladığı değerli yönlendirmelerle bu çalışmayı başarılı bir şekilde tamamlamama katkı sunan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gamze BARIM’a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Beni her zaman destekleyen aileme teşekkür ederim. Bu süreç boyunca yanımda olan, desteğini ve ilgisini hissettiren değerli eşim Sefa SEÇİLMİŞ’e gönülden teşekkür ederim.

Yasemin SEÇİLMİŞ

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 ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Adıyaman Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla 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.

.....

Yasemin SEÇİLMİŞ

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Monomer, Polimer ve Mer Kavramları.....	2
1.2. Homopolimer ve Kopolimer Kavramları	3
1.3. Polimerlerin Sentezi.....	3
1.3.1. Serbest radikal katılma polimerizasyonu	4
1.3.2. Basamaklı polimerizasyon	6
1.4. Polimerizasyon Sistemleri	6
1.4.1. Kütle polimerizasyonu.....	6
1.4.2. Çözelti polimerizasyonu	6
1.4.3. Süspansiyon polimerizasyonu	7
1.4.4. Emülsiyon polimerizasyonu	7
1.5. Kompozit Kavramı	8
1.6. Polimer Kompozitlerinin Eldesinde Kullanılan Yöntemler.....	9

1.6.1. Çözeltide birleştirme	9
1.6.2. Eriyikte karıştırma	10
1.6.3. Yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemi	10
1.7. Polimerlerin Termal Analizi	10
1.7.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	10
1.7.2. Diferansiyel taramalı analiz (DSC)	11
1.7.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)	11
1.8. Termal Bozunma Aktivasyon Enerjinin Hesaplanması.....	11
1.8.1. Flynn-wall- ozawa (FWO) yöntemi.....	12
1.8.2. Kissenger-akahira-sunose (KAS) yöntemi	12
1.9. Polimerlerin Dielektriksel Özellikleri	13
1.10. Çalışmada Kullanılan Metakrilatların ve Çinko Oksitin Özellikleri	15
1.10.1. Çinko oksit.....	15
1.10.2. İzobornil metakrilat.....	15
1.10.3. Benzil metakrilat.....	16
2. METAKRİLAT/METAL OKSİT KOMPOZİTLERİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. Kullanılan Kimyasallar	20
3.2. Kullanılan Cihazlar	20
3.3. Yöntem	21
3.3.1. İzobornil metakrilat ve benzil metakrilat monomerlerinin saflaştırılması	21
3.3.2. İzobornil metakrilat ve benzil metakrilat homopolimerlerinin sentezi..	21
3.3.3. Poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat) kopolimerinin sentezi..	22

3.3.4. Poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat)/ ZnO kompozitlerinin sentezi.....	23
4. BULGULAR	25
4.1. P(IBMA) ve P(BzMA)'nın Karakterizasyonu.....	25
4.2. Poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat) Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	26
4.3. P(IBMA-ko-BzMA) Kopolimerlerinin ¹ H-NMR Spektrumundan Bileşimlerinin Belirlenmesi	28
4.4. P(IBMA0.48-ko-BzMA) / ZnO Kompozitlerinin FT-IR Karakterizasyonu.. ..	29
4.5. Polimerler ve Kompozitlerin Termal Analizleri	29
4.5.1. P(IBMA-ko-BzMA) kopolimerlerinin termal ölçümleri	30
4.5.2. P(IBMA0.48-ko-BzMA) / ZnO kompozitlerinin TGA ölçümleri.....	32
4.6. P(IBMA0.48-ko-BzMA)'nın Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	34
4.7. P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10'un Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	36
4.8. Kopolimer ve Kompozitin Dielektrik Ölçümleri	40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	42
KAYNAKÇA.....	46
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları.....	23
Tablo 3.2. Kompozit üretiminde kullanılan kopolimer ve nano ZnO miktarları	24
Tablo 4.1. Poli(IBMA-ko-BzMA) kopolimerlerinin ¹ H-NMR spektrumlarından hesaplanan % bileşim değerleri.....	28
Tablo 4.2. Homopolimerlerin ve P(IBMA-ko-BzMA) kopolimerlerinin TGA verileri.....	31
Tablo 4.3. P(IBMA-ko-BzMA)/ZnO kompozitlerinin TGA veri değerleri.....	33
Tablo 4.4. FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için Aktivasyon Enerji Değerleri	36
Tablo 4.5. P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10'un FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için Aktivasyon Enerji değerleri.....	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Monomer, polimer ve mer örneği.....	2
Şekil 1. 2. Aktif polimer zincirleri.....	3
Şekil 1. 3. Serbest radikal oluşumu.....	4
Şekil 1. 4. Aktif monomerik merkez oluşumu	5
Şekil 1. 5. Polimer zincirlerinin büyüme aşaması	5
Şekil 1. 6. Polimerleşmede sonlanma.....	5
Şekil 1. 7. IBMA monomerinin polimerizasyonu	16
Şekil 1. 8. BzMA monomerinin polimerizasyonu.....	16
Şekil 3. 1. Poli(IBMA-ko-BzMA) kopolimerizasyon sentez şeması	23
Şekil 4.1. P(IBMA) ve P(BzMA) nın FT-IR spektrumları	25
Şekil 4.2. FT-IR Spektrumu a-) P(IBMA0.26-ko-BzMA) b-) P(IBMA0.48-ko-BzMA) c-) P(IBMA0.78-ko-BzMA)	26
Şekil 4.3. P(IBMA-ko-BzMA) kopolimerlerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.4. P(IBMA.48-ko-BzMA)/ZnO Kompozitlerinin FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 4.5. P(IBMA), P(IBMA0.78-ko-BzMA) ve P(IBMA0.26-ko-BzMA)'nın TGA eğrileri.....	30
Şekil 4.6. P(IBMA0.78-ko-BzMA), P(IBMA0.48-ko-BzMA) ve P(IBMA0.26-ko-BzMA)'nın DTA eğrileri.....	31
Şekil 4.7. P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO kompozitlerinin TGA eğrileri.....	32
Şekil 4.8. P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO kompozitlerinin DTA eğrileri.....	33
Şekil 4.9. P(IBMA0.48-ko-BzMA)'nın Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Eğrileri	34

Şekil 4.10. P(IBMA0.48-ko-BzMA)'nın FWO Metoduyla Oluşturulan Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği	35
Şekil 4.11. P(IBMA0.48-ko-BzMA)'nın KAS Metodu ile Oluşturulan Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği	35
Şekil 4.12. P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10' in Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Eğrileri	36
Şekil 4.13. P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10'un FWO Metodu ile Oluşturulan Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği	37
Şekil 4.14. P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10'un KAS Metodu ile Oluşturulan Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği	37
Şekil 4.15. FWO ve KAS metodundan hesaplanan Aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği a) P(IBMA0.48-ko-BzMA) b) P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10	39
Şekil 4.16. P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimeri, P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO%1, P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO%5, P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10 kompozitlerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	40
Şekil 4.17. P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimeri, P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %1, P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %5 ve P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10 kompozitlerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği	41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	: Azobisisobütironitril
BzMA	: Benzil metakrilat
CDCl_3	: Dötorolanmış kloroform
DSC	: Diferansiyel tarama kalorimetrisi
DTA	: Diferansiyel termal analiz
Ev	: Elektron volt
FWO	: Flynn-Wall-Ozawa
IBMA	: İzobornil metakrilat
KAS	: Kissenger-akahira-sunose
MeV	: Mili elektron volt
MgSO_4	: Magnezyum sülfat
P(BzMA)	: Poli(benzil metakrilat)
P(IBMA)	: Poli(izobornil metakrilat)
P(IBMA-ko-BzMA)	: Poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat)
TGA	: Termogravimetrik analiz
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
UV	: Ultraviyole
ZnO	: Çinko oksit

1. GİRİŞ

Günümüzde polimerler, sağladıkları çok yönlülükle ve çeşitli kullanım alanlarıyla günlük yaşamın neredeyse her alanını etkilemektedir. Sağlık, ulaşım, ambalaj, elektronik ve inşaat gibi pek çok sektörde hayati bir rol üstlenen polimerler, yaşam tarzımızı, çalışma şeklimizi ve çevremizle olan etkileşimlerimizi şekillendirmektedir [1].

Polimerler, ekonomik üretim avantajları, uzun vadeli stabilite, yüksek dayanıklılık, iyi dielektrik özellikler ve mekanik kuvvetleri nedeniyle birçok alanda kullanılırlar [2].

Son yirmi yılda polimer kompozitler; enerji toplama cihazları, güneş pilleri, piezoelektrik nanojeneratörler, yakıt hücreleri, optik anahtarlar ve litografi gibi elektriksel ve enerji ile ilgili özellikleri bakımından araştırılmıştır [3,4].

Günümüzde ise 3D yazdırma, havacılık, su arıtma ve akıllı tekstiller gibi çok çeşitli uygulamalarda da kullanılmaktadır. Bazı polimerler, düşük dayanım ve sertlik gibi mekanik özelliklerinden dolayı birçok uygulama için işlevsel olarak sınırlamalar gösterebileceğinden, bu malzemelerin performansını artırmak için stabil parçacıklarla takviye edilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda, polimerlere mikro ve nanoparçacıklar katarak polimerlerin özelliklerini değiştirmek ve bu yolla oluşturulan kompozit materyallerin termal, elektriksel ve mekanik davranışlarını incelemek önem arz etmektedir. Son yıllarda polimer kompozitleri çeşitli alanlardaki potansiyel avantajları sebebiyle araştırmacıların çalışma konusu olmaya başlamıştır.

Polimer malzemelerin termal iletkenliği, polimerlere iletken dolgu malzemelerinin eklenmesiyle geliştirilebilir. Bu dolgu malzemeleri, yüksek mekanik ve termal özelliklerde yeni iletken kompozitler meydana getirme potansiyeline sahiptir. Polimer malzemelerinde ısı iletimi, ızgara yapısının elastik titreşimleriyle sağlanır. Yüksek termal iletkenliğe sahip dolgu malzemeleri, ısı transfer hızını artıran iletim yolları oluşturarak bu iletim sürecini iyileştirir. Metal partiküllerle takviye edilen polimer kompozitler, kompozitlerde hem termal iletkenlik hem elektriksel iletkenliği artırır [5].

Son yıllarda gelişmiş elektronik ve elektrikli güç sistemlerinde gömülü kapasitörler, aktüatörler, piezoelektrik cihazlar gibi pek çok uygulamanın potansiyeli nedeniyle polimer bazlı dielektriklerin kullanımı büyük ilgi görmüştür [6].

Polimerler ile ilgili dielektrik çalışmalar 1958 yılında başlamış olup, polimerlerin elektrik endüstrisindeki kullanımları üzerine yapılan araştırmalar moleküler hareketlilik ve relaksasyon sürelerine dair dielektrik özelliklerin incelenmesine odaklanmıştır [7].

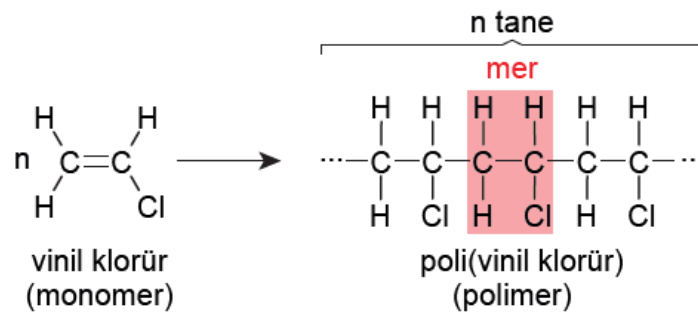
Yapılan çalışmada izobornil metakrilat (IBMA) ve benzil metakrilat (BzMA) monomerlerinden serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle molce üç farklı oranda elde edilen kopolimerlerin kimyasal yapıları Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) ve ^1H -NMR spektrometresi ile analiz edilmiş ve termal özellikleri ortaya konulmuştur. Bu polimerlerden poli(izobornil metakrilat0.48-ko-benzil metakrilat) kopolimerinin termal ve dielektrik özelliklerini geliştirmek amacıyla nano çinko oksit (ZnO) ile ağırlıkça %1, %5 ve %10 oranlarında kompozitleri çözeltide birleştirme metoduyla hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin yapısal analizleri, termal davranışları, aktivasyon enerjileri ve dielektrik özellikleri incelenmiştir.

1.1. Monomer, Polimer ve Mer Kavramları

Monomerler, kovalent bağlar ile birbirine bağlanarak makro moleküller meydana getirebilen düşük mol kütleli kimyasal maddelerdir [8].

Polimer; bir dizi monomerin, güçlü bir etkileşim türü olan kovalent bağlar ile, birbirine bağlanması sonucu meydana gelen yüksek mol kütleli bir bileşiktir. Uygun koşullarda gerçekleşen bu bağlanma tepkimesine polimerizasyon tepkimeleri denir [9].

Polimerlerde tekrar eden birimlere mer adı verilir. Örneğin vinil klorür monomerinden PVC [poli(vinil klorür)] oluşumu Şekil 1.1’de verilmiştir [10].



Şekil 1. 1. Monomer, polimer ve mer örneği

1.2. Homopolimer ve Kopolimer Kavramları

Polimerler bileşenlerine göre ya polimer ya da kopolimer olarak sınıflandırılabilirler. Sadece bir tür tekrarlayan birim içeren polimerler homopolimer olarak adlandırılır. İki farklı tekrarlayan birime sahip polimerler ise kopolimer olarak tanımlanır [11].

Kopolimerler, birden fazla monomer biriminin oluşturduğu polimerlerdir. Bu tekrarlayan birimler zincir boyunca farklı şekillerde sıralanabilir. Genel olarak bir kopolimerin özellikleri, yapısında bulunan monomerlerin bileşimine bağlıdır. Bileşimin değişmesiyle ürünün çözünürlüğü, yumuşama sıcaklığı, termal kararlılığı, mekanik dayanıklılığı gibi özellikleri de değiştirilebilir [12].

1.3. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezi, reaksiyon mekanizmalarına bağlı olarak temelde basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) olmak üzere iki gruba ayrılır.

Katılma polimerizasyonu da iki ana gruba ayrılabilir. Bunlar radikalik zincir polimerizasyonu ve iyonik polimerizasyondur. Alkenik monomerlerin katılma polimerizasyonu iyonik yükler taşıyan aktif merkezlerle oluşabilir. Bu tür reaksiyonlar zincir taşıyıcı iyonun türüne bağlı olarak katyonik ve anyonik polimerizasyonlar olarak incelenir. Katyonik polimerizasyonda elektron verici gruplara ihtiyaç vardır. Anyonik polimerizasyonda sübstituent grup negatif yükü stabilize etmek için elektron çekici olmalıdır. Monomer molekülleri aktif merkezlere sırayla katılarak Şekil 1.2’de şematik olarak gösterilen aktif polimer zincirlerini oluştururlar [12].



Şekil 1. 2. Aktif polimer zincirleri

1.3.1. Serbest radikal katılma polimerizasyonu

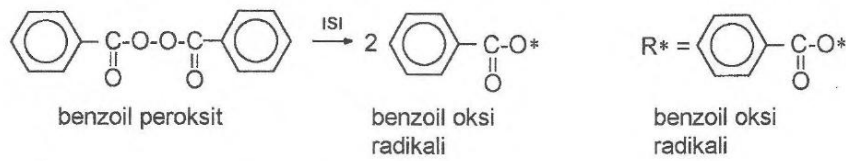
Katılma polimerizasyonu özellikle organik kimya, malzeme bilimi ve polimer mühendisliği alanlarında oldukça geniş bir yere sahiptir. Bu süreç, monomerlerin serbest radikaller, katyonlar veya anyonlar gibi aktif türlerle reaksiyona girerek uzun zincirli polimerlere dönüşmesini ifade eder.

Bu tür polimerizasyonda genellikle çift bağ içeren bir monomer bulunur. Bu bileşikler π (pi) bağları sayesinde serbest radikalik başlatıcılarla veya iyonik başlatıcılarla hızlıca etkileşime girerek polimerleşmeyi başlatabilecek aktif merkezler verirler. Katılma polimerizasyonu, diğer zincir reaksiyonları gibi başlatma, büyüme ve sonlandırma aşamalarını içerir. Başlatıcı, monomerin yapısına göre seçilir. Başlatıcı etkisiyle π bağı homolitik veya heterolitik biçimde açılabilir.

Serbest radikaller, elektriksel nötrlükleri nedeniyle seçici olmadıklarından karbon-karbon çift bağlarıyla kolayca etkileşirler. Bu sebeple, vinil monomerlerin çoğu radikal başlatıcılar kullanılarak polimerleştirilebilirler. Ayrıca radikal özellik taşıyan aktif merkezlerin rezonans kararlılığı, genellikle sübstitüentler tarafından kolayca sağlanır.

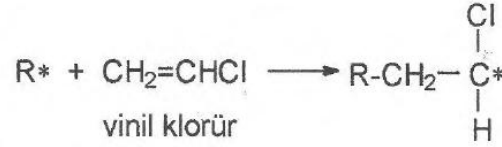
Radikalik katılma polimerizasyonu ilerleyişi, benzoil peroksitin başlatıcı olarak kullanıldığı vinil klorürden poli(vinil klorür) elde edilmesiyle örneklendirilecek olursa;

Benzoil peroksit başlatıcısının ısı ile parçalanması sonucu polimerizasyon ortamına verdiği ilk serbest radikal (R^*) Şekil 1.3’de gösterilmiştir.



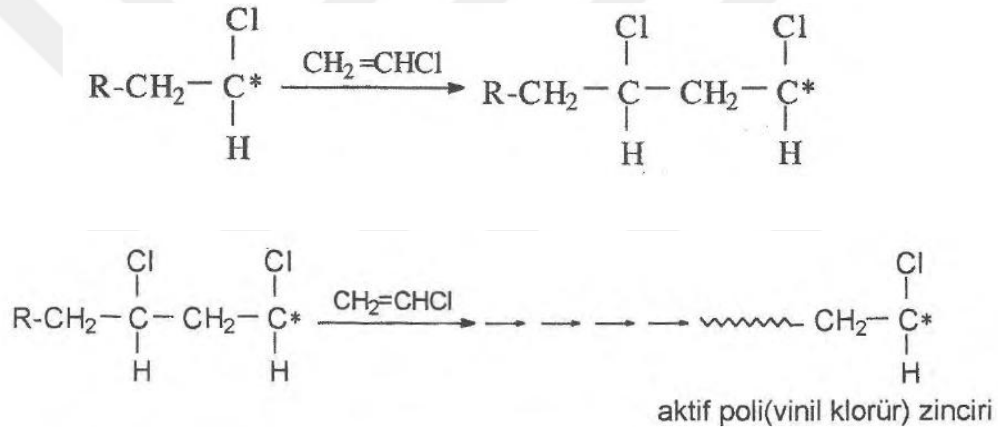
Şekil 1.3. Serbest radikal oluşumu

Benzoil oksı radikalleri vinil klorür monomerleriyle reaksiyona girerek Şekil 1.4' de de gösterildiği gibi ilk aktif monomerik merkezlerini meydana getirir.



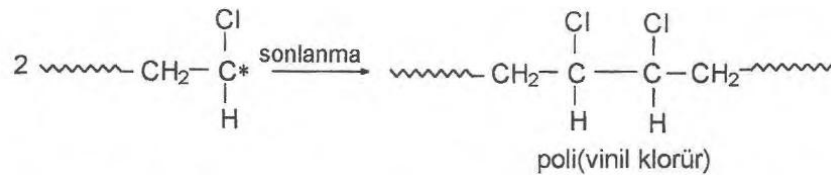
Şekil 1. 4. *Aktif monomerik merkez oluşumu*

Aktif monomer merkezleri, vinil klorür moleküllerini birbirlerine ekleyerek polimer zincirlerin büyümesini sağlar. Bu aşamalar Şekil 1.5' de gösterilmiştir.



Şekil 1. 5. *Polimer zincirlerinin büyüme aşaması*

Aktif poli(vinil klorür) zincirleri, sonlanma reaksiyonları sonucu monomer ekleme yeteneklerini kaybeder. İki aktif polimer zincirinin radikal uçlarından birleşerek sonlanma reaksiyonuna girmesi Şekil 1.6' da gösterilmiştir [13].



Şekil 1. 6. *Polimerleşmede sonlanma*

1.3.2. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon, fonksiyonel gruplara sahip monomerlerin polimerizasyonunda kullanılır. Genellikle su, alkol gibi düşük molekül ağırlıklı yan ürünlerin ayrılmasıyla gerçekleşen bir dizi kimyasal reaksiyondur. Basamaklı polimerizasyon çoğunlukla kondensasyon tepkimeleri üzerinden gerçekleşir ve polimer ağırlığı polimerizasyon süreci ilerledikçe artarak yüksek değerlere ulaşır [12].

Basamaklı polimerizasyonda polimer zincirlerinin büyümesi fonksiyonel gruplar aracılığıyla gerçekleşen reaksiyonlarla adım adım ilerler. Örneğin glisin polikondensasyonunda ilk aşamada iki glisin molekülü birleşerek bir dimer meydana gelir. Bu dimer daha sonra başka bir glisin molekülü veya başka bir dimer ile reaksiyona girer ve böylece zincir uzunluğu artar. Polimerizasyon ilerledikçe ortamda monomer ve dimer gibi küçük moleküllerin miktarı azalır. Sonuç olarak polimerizasyonun süreci ilerledikçe daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşur [8].

1.4. Polimerizasyon Sistemleri

1.4.1. Kütle polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonunda reaksiyon karışımı genellikle monomer ve monomerde çözünebilen bir başlatıcıdan oluşur. Kütle polimerizasyonu serbest radikal katılma polimerizasyon yoluyla sentezlenen polimerler için yaygın olarak kullanılır. Bu polimerizasyon sisteminde reaksiyon ortamında çözücü veya katkı maddeleri genellikle kullanılmaz ve polimerizasyon sonucu elde edilen polimerin saflığı daha yüksek olur. Bu özellik kütle polimerizasyonunu, yüksek saflıkta polimer gerektiren durumlarda ideal kılmaktadır [11].

1.4.2. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonunda karşılaşılan yüksek viskozite ve ısı transferi gibi problemlerin üstesinden gelmek için tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemde polimerizasyon reaksiyonu, monomeri çözebilen bir sıvı ortamında gerçekleştirilir. Reaksiyon başlangıcında ortamda monomer, çözücü ve başlatıcı bulunur. Çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözdüğü için ortam homojen hale gelir. Bu durum homojen çözelti polimerizasyonu olarak adlandırılır. Eğer çözücü yalnızca monomeri çözer fakat polimeri çözemezse oluşan polimer toz şeklinde veya tanecikler halinde çöker. Bu

durumda polimerizasyon heterojen çözelti polimerizasyonu olarak adlandırılır. Çözelti polimerizasyonunun avantajları arasında ısı geçişinin sorunsuz olması, düşük viskozite etkin sıcaklık kontrolünün kolay yapılabilmesi ve ürünün doğrudan kullanılabilir olması yer alır. Ancak çözücünün zincir transferine yol açarak molekül kütlesinin düşmesine neden olması, çözücünün polimerden uzaklaştırılmasının bozunmalara yol açması ve çevre kirliliği yaratabilmesi gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır [8].

1.4.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu genellikle monomerin sıvı halde damlacıklar olarak bir karıştırma ortamına dağıtılmasını içerir. Bu ortam genellikle küçük miktarlarda süspansiyon ve dağıtıcı ajanlar içeren suyu içerir. Katalizör veya başlatıcı, monomer sıvıysa monomere; monomer gaz halindeyse reaksiyon ortamına dahil edilir. Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan başlatıcılar çoğunlukla peroksit türündedir. Bu başlatıcılar arasında, örnek olarak, benzoil, diasetil lauroil ve t-butil peroksitler bulunur. Bazı durumlarda azo ve iyonik bileşikler kullanılır. Azo-bis-izobutironitril (AIBN) en sık kullanılan azo başlatıcılardan biridir. Kullanılan katalizör miktarı monomerin reaktivitesine veya polimerizasyon derecesine bağlı olarak monomerin ağırlığının % 0,1 ile % 0,5'i arasında değişir. Monomerin kendisi dışında süspansiyon polimerizasyonunda en önemli bileşen süspansiyon ajanıdır. Bu ajan nispeten küçük miktarlarda (monomerin % 0,01 ile % 0,5 ağırlığında) kullanılsa da polimerizasyon sürecinin başarılı bir şekilde kontrol edilmesi ve elde edilen ürünün homojenliği için önemli bir yere sahiptir. Süspansiyon polimerizasyonundaki en büyük sorun termodinamik olarak kararsız damlacıkların yüksek mobiliteye sahip sıvıdan, viskoz ve yapışkan aşamaya geçip granüllere dönüşürken bu damlacıkların birleşmeden veya kümelenmeden stabil bir şekilde kalmasının sağlanmasıdır [11].

1.4.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda ortamda monomerler, dağılma ortamı, suda çözünebilen bir başlatıcı ve bir tranfer ajanı bulunur. Emülsiyon polimerizasyonu ile süspansiyon polimerizasyonu arasında benzerlikler olduğu söylenebilir. Fakat bu iki yöntem arasındaki temel fark emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcının su fazında çözünen bir bileşik olarak kullanılmasıdır. Süspansiyon polimerizasyonunda ise başlatıcı genellikle organik fazdadır. Emülsiyon polimerizasyonu, diğer polimerizasyon yöntemlerine kıyasla, daha yüksek polimerizasyon hızı ve yüksek molekül ağırlığına sahip polimer sentezi sağlar.

Organik çözücü kullanımına gerek olmaması, ısı transferinin kolay olması, düşük viskoziteye sahip olması, sıcaklık kontrolünün rahat bir şekilde yapılabilmesi, üretilen ürünün doğrudan kullanılabilir olması, kütle ve çözelti polimerizasyonuna kıyasla daha güvenli olması gibi avantajları bulunmaktadır [8].

1.5. Kompozit Kavramı

Kompozit terimi, yirminci yüzyılın başlarında kullanılmaya başlanmıştır. Genellikle iki veya daha fazla farklı malzemenin birleşimini ifade etmek için kullanılmaktadır. Bu birleşim, malzemenin tek başına sergilediği özelliklerden daha gelişmiş ve uyumlu özellikler elde etmeyi amaçlar [1].

Kompozit malzemeler iki fazdan oluşur. Bunlardan biri matris adı verilen dağılmış fazı çevreleyen ve bir arada tutan ana fazdır. Takviye faz ise kompozit malzeme içerisinde polimer matrisine dağılmış olan malzemelerin oluşturduğu fazdır. Kompozit malzemelerin özellikleri, bu iki fazın özelliklerine ve miktarlarına bağlı olmakla beraber, dağılmış fazın şekli, boyutu, dağılımı ve yönelimi gibi geometrik özelliklerine de bağlıdır.

Kompozit malzemeler, matris malzemesi temel alınarak üç farklı grupta sınıflandırılır. Bunlar aşağıda özetle açıklanmaktadır.

Polimer Matrisli Kompozitler: Bu tür kompozitlerde matris malzemesi polimer reçinesidir. Takviye malzemesi olarak fiberler, karbon tabanlı malzemeler (grafit, grafen, karbon nanotüp gibi), metal oksitler gibi bileşenler içerirler. Matris fazı ve takviye fazı arasında kimyasal bağlardan kaynaklı güçlü etkileşimler olabileceği gibi zayıf sürtünme kuvvetleri şeklinde etkileşimlerde olabilir. Arayüz etkileşimleri olarak adlandırılan bu tür etkileşimler sonucu takviye malzemeleri uygun polimer malzemeleriyle kaplanarak kontrol altında tutulur. Bu tür kompozitler, oda sıcaklığında sahip oldukları özellikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle çeşitli kompozit uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Polimer matrisli kompozitler arasında yüksek performansa sahip fiber tabanlı polimer kompozitleri korozyona karşı dirençleri, yorulmaya dayanıklılıkları, hafiflikleri ve kolay kullanımları gibi nedenlerden dolayı çeşitli alanlarda tercih edilmektedir. Bu kullanım alanları arasında uzay ve uçak araçları, elektronik aygıtlar, medikal malzemeler ve ev gereçlerinin üretimi örnek verilebilir.

Metal Matrisli Kompozitler: Matris malzeme sünek özelliğe sahip bir metaldir. Bu malzemeler dayanıklılık, aşınma direnci, akma direnci, ısıl iletkenlik ve boyutsal stabilite

gibi özellikleri iyileştirebilirler. Metal matris kompozitlerinin, polimer matris kompozitlere göre daha yüksek sıcaklıklarda çalışma, yanmazlık ve organik sıvılarda bozulmaya karşı daha fazla direnç göstermeleri gibi avantajları vardır. Ancak metal matrisli kompozitler, polimer matrisli kompozitlere göre daha pahalı olduğundan kullanımları sınırlı kalmaktadır.

Alüminyum, magnezyum, titanyum ve bakır alaşımlarının yanı sıra süper alaşımlar da metal matris kompozitlerinde tercih edilen malzemelerdir.

Seramik Matrisli Kompozitler: Seramik malzemeler yüksek sıcaklıklarda oksidasyon ve deformasyona doğal bir direnç gösterir. Ancak bu malzemeler kırılma ve çatlama eğilimleri sebebiyle yoğun gerilme gerektiren uygulamalar için ideal aday olamazlar. Seramiklerin çatlak dayanıklılığı seramik matris kompozitlerinin geliştirilmesiyle önemli ölçüde iyileştirilmiştir [14].

1.6. Polimer Kompozitlerinin Eldesinde Kullanılan Yöntemler

Polimer kompozitler genellikle üç ana yöntemle elde edilir. Bu yöntemler çözeltide birleştirme, eriyikte karıştırma ve yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemleridir.

1.6.1. Çözeltide birleştirme

Çözeltide birleştirme, dolgu maddesinin kümelenme gibi zorluklarına rağmen büyük ölçekli üretimlerde sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bu süreç çözelti karıştırma ve eriyik karıştırma olmak üzere ikiye ayrılır. Polimer metal oksit kompozitleri üretiminde kullanılan çözelti birleştirme yönteminde metal oksit parçacıkları, düşük sıcaklık ve viskozite şartlarında ultrasonik pen yardımıyla bir çözücüde dağıtılır ve ardından polimere ilave edilerek bir manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Çözücünün buharlaştırılmasının ardından kompozit malzemeler, film oluşturma ya da çökelti yöntemiyle elde edilir.

Polimerin çözücülerde çözülmesinin zor olduğu durumlarda emülsiyon ya da süspansiyon çözeltileri kullanılabilir. Bu yöntem emülsiyon veya süspansiyon karıştırma denir. Eriyik karıştırma yöntemi çözücü gerektirmediği için kompozit üretim süreçlerinde daha kullanışlıdır. Bu yöntemde metal oksitler erimiş bir polimer matrisi (genellikle termoplastikler) ile kesme, karıştırma veya ekstrüder ya da enjeksiyon yoluyla karıştırılır [15].

1.6.2. Eriyikte karıştırma

Eriyikte karıştırma, kompozit sentezinde sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. İletken malzemelerin viskoz polimer eriyiklerine entegre edilmesiyle gerçekleştirilir. Polimer erime sıcaklığının üstünde ısıtılarak takviye malzemesiyle karıştırılır. Bu yöntem takviye malzemelerinin homojen ve hızlı bir biçimde dağılmasını sağlayarak, daha etkili ve verimli bir kompozit üretimine olanak sağlar. Çözücü kullanılmadığı için çevre dostu bir yöntemdir. Ancak kullanılan ekipmanların maliyetlerinin yüksek olması ve bileşenlerin karışması sırasında oluşabilecek zorluklar gibi olumsuz yönleri de mevcuttur. Polimerin yüksek sıcaklıklara maruz kalması, düşük ısıl kararlılığa sahip polimerler için termal bozunma oluşturabilir [16].

1.6.3. Yerinde polimerizasyon (in-situ) yöntemi

Metal oksit ve polimer matrisi arasında uyumluluğu artırmanın etkili bir yolu da in-situ polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntem ısıtma sırasında polimerin bozulmasını engeller. Metal oksit-polimer kompozitleri; ısı, radyasyon veya farklı başlatıcılarla başlatılabilen iki tür in-situ polimerizasyon yöntemiyle sentezlenebilir. İlk yöntemde metal oksit parçacıkları polimerizasyon işleminden önce monomer içerisinde eşit şekilde dağıtılır ve ardından polimer zincirleri metal oksit parçacıkları etrafında büyür. Diğer yöntemde ise, metal oksitler polimer matrisi içinde metal tuzu indirgeme veya oksidasyon yoluyla sentezlenir. Bu süreçte metal oksit ile polimer matrisi içindeki etkileşimler, moleküler düzeyde aglomerasyonu önemli ölçüde azaltır [15].

1.7. Polimerlerin Termal Analizi

Polimerlerde termal analiz, camsı geçiş sıcaklığı, erime noktası, termal bozunma sıcaklığı gibi parametrelerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Termal analiz verileri polimerlerin üretim süreçleri, işleme teknikleri ve uygulama alanları ile uyumlu malzeme seçiminde karar verici faktörler arasında yer almaktadır. Bu analiz türlerinin başlıcaları Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemleridir.

1.7.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) bir polimerin, sıcaklık değişimlerine bağlı olarak kütle kaybını izleyen bir tekniktir. Bu süreç polimerin kontrollü bir sıcaklık programına tabi

tutulmasıyla gerçekleşir. Kütle yüzdesinin sıcaklığa karşı grafiği termogram ya da termal bozunma grafiği olarak adlandırılır. Termogravimetrik analiz cihazı yüksek hassasiyette bir terazi ile desteklenen numune kefesinden, ısıtma sağlayan bir fırından ve termal analiz atmosferini oluşturacak bir gaz girişi sisteminden oluşur [17].

1.7.2. Diferansiyel taramalı analiz (DSC)

Diferansiyel taramalı analiz, numunenin koruyucu bir gaz atmosferinde belirli hızda ısıtılması, soğutulması veya sabit bir sıcaklık seviyesinde bekletilmesi esnasında emilen veya salınan enerji miktarını ölçen bir tekniktir. Bu teknikte örnek numune ve referans numunenin sıcaklıkları aynı tutulur. Eğer numunelerin aynı sıcaklıklarda kalabilmesi için farklı miktarlarda ısı gerekiyorsa örnek numuneye verilen ısı miktarı değişir. DSC, sıcaklık karşısındaki ısı akışı değişikliklerini ölçer. Bu ölçüm malzemenin termal özelliklerini incelemek için grafiğe kaydedilir. DSC hız ve düşük maliyet gibi avantajları sayesinde termal analiz için en çok tercih edilen cihazlardan biridir [18].

1.7.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniğinde, örnek numune ve ısı değişim göstermeyen inert bir referans madde belirli bir sıcaklık aralığında aynı hızda ısıtılır. Isıtma esnasında örnek numunenin sıcaklığı faz değişimi ve kimyasal tepkimeler nedeniyle değişir. Bu nedenle referans numune ile arasında bir ısı farkı meydana gelir. Ölçüm esnasında örnek numunede meydana gelen değişimler, referans numuneye göre tespit edilir [18].

DTA eğrisi camsı geçiş sıcaklığı, erime, süblimasyon, kristalleşme, gibi dönüşümlerle ilgili veri sunar. DTA pikinin altındaki alan, entalpi değişimini gösterir [19].

1.8. Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Polimerlerin termal kararlılığı hem başlangıç bozunma sıcaklığı hem de polimerlerin bozunma hızı ile ilgilidir. Bu nedenle, polimerlerin termal bozunma süreçleri için, kinetik analiz ile kinetik parametrelerin belirlenmesi önemlidir. Kinetik parametreler, sıcaklık veya dönüşümün bir fonksiyonu olarak belirlenir. Aşağıda yöntemlerin açıklanmasında verilen $g(\alpha)$, dönüşüm fonksiyonunu temsil etmektedir. Polimerlerde aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılan yaygın yöntemlerden ikisi Flynn-wall-ozawa (FWO) yöntemi ve Kissenger-akahira-sunose yöntemi (KAS)'dir. Bu yöntemler, heterojen kimyasal reaksiyonlar için temel kinetik denklemlerden türetilmiştir. Bu yöntemlerde kesin sonuç

vermesi ve analizlerin kolaylığı açısından TGA verileri kullanılır. Kinetik parametrelerin dönüşüm üzerindeki etkisini belirlemek için termogravimetrik çalışmalar, dakikada 5, 10, 15 ve 20 °C gibi farklı ısıtma hızlarında elde edilen ağırlık kaybı eğrileri analiz edilerek gerçekleştirilir [20-22]. Yapılan tez çalışmasında da bu yöntemlerden faydalanılmıştır. Aşağıda yöntemlerin ayrıntılı açıklamaları verilmiştir.

1.8.1. Flynn-wall- ozawa (FWO) yöntemi

Flynn-wall-ozawa yöntemi, polimerlerin termal bozunma kinetiğini incelemek için kullanılan isokonversiyonel bir yöntemdir. Bu yöntem farklı ısıtma hızlarında dönüşüm oranına bağlı olarak örneğin aktivasyon enerjisi (E_a) ve ön faktör (A) değerlerinin hesaplanmasını sağlar. Belirli bir dönüşüm değeri için $1000/T(K)$ değerlerine karşılık $\log \beta$ değerleri grafiği çizilerek elde edilen doğru çizgisinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır [20,21].

Flynn-wall-ozawa yöntemi ile aktivasyon enerjisi hesabı denklem (1.1)' e göre yapılır.

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

β : Isıtma hızı (°C/dk)

T : Ortam sıcaklığı

R : İdeal gaz sabiti

1.8.2. Kissenger-akahira-sunose (KAS) yöntemi

Bu yöntem farklı ısıtma hızlarında yapılan analizlerde aktivasyon enerjisinin, dönüşüm derecesi ile nasıl değiştiğini hesaplamak için kullanılan bir yöntemdir. Farklı ısıtma hızlarında yapılan deneylerde dönüşüm oranı için belirli sıcaklık değerleri ölçülür. Isıtma hızlarıyla sıcaklıklar arasındaki ilişkiyi incelemek için $1000/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ grafiği çizilir. Bu grafiğin eğim değeri aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılır. KAS yöntemi ile aktivasyon enerjisi hesabı denklem (1.2)' ye göre yapılır [22].

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

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

T: Sıcaklık

A: Arrhenius sabiti

α : Dönüşüm

Ea: Aktivasyon enerjisi (J/mol)

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

1.9. Polimerlerin Dielektriksel Özellikleri

Polimer bazlı dielektrik malzemeler, inorganik ve seramik dielektrik malzemelere kıyasla genellikle tercih edilen, potansiyel olarak daha umut verici ve avantajlı alternatifler olarak öne çıkmaktadır. Bu avantajların başında yüksek esneklik, kolay ve düşük maliyetle işlenebilirlik, kimyasal kararlılık gibi cazip özellikler gelmektedir. Ancak bu özelliklere sahip dielektrik polimerlerin termal kararlılıklarının düşük olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu durum, onları geniş uygulama alanlarında kullanmayı kısıtlar. Bunun için malzemenin dielektrik özellikleri, polimer zincirlerine polarize olabilen grupların eklenip, serbest hacmin artırılmasıyla geliştirilebilir [23].

Malzemeler, elektriksel alan altında iletkenler ve yalıtkanlar olarak iki grupta incelenir. İletkenler, serbestçe hareket edebilen elektronlar veya iyonlar bulundurmaz. Ancak dielektrik malzemeler serbest elektronlar bulundurmaz. Dielektrik malzemedeki yükler belirli atom veya moleküllerle bağlanmıştır. Dielektrik malzemelerin elektriksel yalıtkan olduğu söylenebilir. Dielektrik malzemelerde yükler kısıtlı hareketler yaparlar. Dışarıdan bir elektrik alan etki ettiğinde dielektrik malzemedeki atom veya moleküllerin elektriksel yük dağılımları değişir. Yük merkezlerinde meydana gelen değişim malzemedeki kutuplanma meydana getirir. Eğer malzemenin yapısındaki yük merkezleri çakışmış durumdaysa yani yükler yer değiştiremezse dışarıdan uygulanan elektriksel alanın etkisiyle bu merkezlerde bir değişim oluşur. Bu değişime kutuplanma (polarizasyon) denir. Polarizasyon dielektrik malzemenin elektriksel davranışlarını açıklamada önemli bir parametredir [24].

Birçok polimer, genellikle elektriksel yalıtkanlık gösterir. Metal nanoparçacıkları, metal-polimer nanokompozitlerinde önemli bir iletkenlik sağlar. İletken nanokompozitler, şarj edilebilir bataryalar, kalkanlar, sensörler, elektrotlar ve benzeri çeşitli uygulamalarda kullanılabilir [25].

Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri, bir malzemenin genel kullanım için elektriksel davranışları hakkında bilgi veren iki temel parametredir. Polimer bileşiklerinin dielektrik özellikleri incelenirken genellikle dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörlerinin frekans ve sıcaklıkla nasıl değiştiği üzerinde durulur. Polimer moleküllerin dielektrik sabitleri genellikle ikiden büyüktür [26].

Dielektrik sabiti (ϵ'), bir malzemenin elektriksel alan altında elektriksel enerjiyi ne kadar iyi depolayabildiğini belirlerler. Dielektrik sabiti dielektrik bir polimer için kritik bir elektriksel parametre olarak kabul edilir. Dielektrik sabitinin büyüklüğü hareketli (polarize olabilen) elektrik yüklerinin miktarına ve bu yüklerin polimer veya malzeme içindeki hareketliliğe bağlıdır. Ayrıca malzemenin polarizasyonu belirli bir süre gerektirdiğinden elektrik alanın frekansı da dielektrik sabitinin ölçülmesini etkiler. İyi bir dielektrik polimer çevresel faktörlerden (örneğin sıcaklık artışı veya elektriksel alanın frekansındaki değişikliklerden) etkilenmemelidir. Bu özellik dielektrik malzemelerin belirli uygulamalar için kararlı ve güvenilir performans göstermelerini sağlar.

Dielektrik kayıp (ϵ''), bir dielektrik malzeme üzerine değişken bir voltaj uygulandığında bu malzemenin ısınarak enerji kaybetmesidir. Bu kayıp, malzemenin polarizasyonundaki değişikliklerden büyük ölçüde etkilenir. Malzemedeki elektron hareketleri küçük bir alternatif akımın akışı şeklinde düşünülebilir. Farklı frekansta çalışan malzemeler farklı miktarlarda kayıp yaşarlar. Bu nedenle yüksek frekanslı uygulamalara uygun dielektrik malzemelerin tasarımında bu kayıpların göz önünden bulundurulması gerekir [23].

Katı numunelerin dielektrik sabiti ölçümünde (1.3)' de verilen denklemler kullanılır [27].

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

ϵ' : Dielektrik sabiti

DF: Kayıp faktörü

C: Kapasitans (F)

ϵ'' : Dielektrik kayıp

d: Numunenin çapı (m)

A: Numune alanı(m²)

ϵ_0 : Elektriksel geçirgenlik sabiti (8.85x10⁻¹² F/m)

1.10. Çalışmada Kullanılan Metakrilatların ve Çinko Oksitin Özellikleri

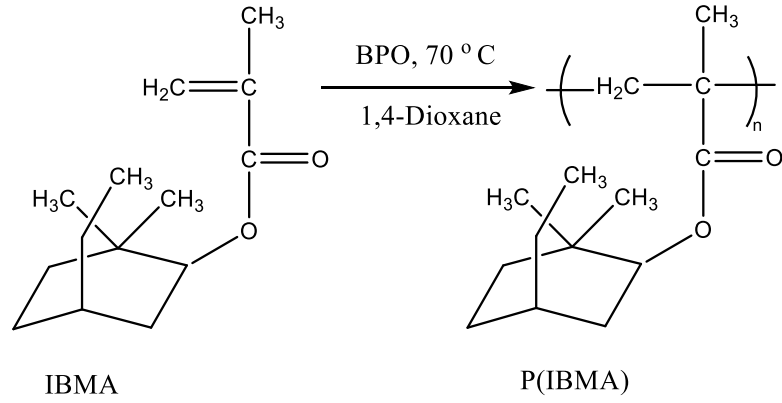
1.10.1. Çinko oksit

Son yıllarda polimer kompozit sistemlerin incelenmesine olan ilgi sensörler, dielektrikler, biyomedikal alanlar, gıda ambalajları, biyoplastikler ve kaplamalar gibi pek çok potansiyel uygulamanın varlığı nedeniyle hızla artmaktadır. Araştırmalar inorganik nano dolguların polimerlere eklenmesinin geleneksel polimerlerin özelliklerinden önemli ölçüde farklı ve iyileştirilmiş özellikler sağladığını göstermektedir. Literatürde en yaygın kullanılan nano dolgulardan biri çinko oksit (ZnO)'dur. ZnO geniş bir bant aralığına (3.4 eV), büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV), yüksek ultraviyole (UV) emilim kapasitesine ve kimyasal olarak kararlılığa sahip bir n-tip yarı iletken malzemedir. Ayrıca çevreye zarar vermeyen ve toksik olmayan özellikleri ile biyolojik uygulamalar için elverişlidir. Düşük maliyetli olması ZnO'nun iletken cam, beyaz boyalar ve ticari güneş koruyucular gibi birçok üründe kullanımını yaygınlaştırmaktadır. ZnO'nun potansiyel uygulamaları arasında kataliz, yarı iletken üretimi, piezoelektrik cihazlar, UV koruyucu malzemeler, polimer kaplamalar, fotokimyasal uygulamalar, fotokimyasal uygulamalar, optik dalga kılavuzları, UV lazer vericiler, antibakteriyel ajanlar, güneş pilleri, gaz sensörleri yer almaktadır [28].

1.10.2. İzobornil metakrilat

Poli(izobornil metakrilat), optik malzeme olarak kullanılabilen şeffaf bir polimer reçinesidir. Poli (izobornil metakrilat) (PIBMA)'ın camsı geçiş sıcaklığı (T_g), birçok yaygın şeffaf polimer reçinesine kıyasla daha yüksektir [29].

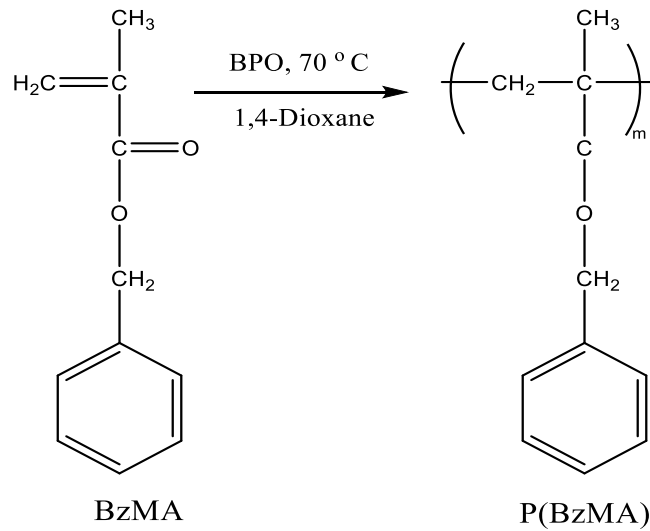
İzobornil metakrilat, hidrofobik ve büyük hacimli bisiklik izobornil grubu içerir. Kopolimerize edildiğinde termal stabiliteyi artırma potansiyeline sahiptir; bu durum kopolimerin cam geçiş sıcaklığını (T_g) arttırabilir. (poli(İBMA) T_g = 110–200°C) [30]. Şekil 1.7' de izobornil metakrilat monomerinin polimerizasyon şemasını gösterilmektedir.



Şekil 1. 7. IBMA monomerinin polimerizasyonu

1.10.3. Benzil metakrilat

Metakrilatlar, kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle polimer materyallerinin üretiminde önemli bir yere sahiptir. Pek çok endüstri alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Benzil metakrilat (BzMA) yaygın olarak kullanılan bir metakrilat ester monomeridir. BzMA polimerlerinin fonksiyonel özellikleri onları ilaç, gen ve protein taşıma gibi biyomedikal uygulamalarda kullanışlı hale getirmektedir. Ayrıca poli(benzil metakrilat), boya endüstrisi, ortodontik yapıştırıcılar, şeffaf yapıştırıcılar, püskürtmeli yazıcı mürekkepleri ve sıvı kromatografisinde istasyonel faz olarak yaygın şekilde tercih edilmektedir. Benzil metakrilatın hidrofobik özellikleri, onu yüksek basınçlı katı-sıvı-buhar faz sistemlerinde, mikro tüplerin morfolojik yapılarında kullanılabilir hale getirmiştir [31]. Şekil 1.8’ de benzil metakrilat monomerinin polimerizasyon şemasını gösterilmektedir.



Şekil 1. 8. BzMA monomerinin polimerizasyonu

2. METAKRİLAT/METAL OKSİT KOMPOZİTLERİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Literatürde çeşitli metakrilat kopolimerlerinin ve kompozitlerinin özelliklerini inceleyen çalışmalar mevcuttur.

Kokkorogianni ve arkadaşları 2021 yılında yaptıkları bir çalışmada N-vinil prolidon (NVP) ile izobornil metakrilatın serbest radikalik ve RAFT polimerizasyonu yoluyla bir seri kopolimerlerini sentezlemişler. Bu kopolimer sisteminin monomer reaktivite oranını, termal davranışlarını ve termal bozunma kinetiklerini incelemişler. Bu çalışmada kullanılan tüm yöntemlere göre IBMA' nın reaktivite oranının N-vinil pirolidona göre çok daha yüksek olduğunu ifade etmişler. NVP homopolimerlerinin termal olarak IBMA homopolimerlerinden daha kararlı olduğunu tespit etmişler. PNVP'nin termal bozunma mekanizmasının basit olmasına rağmen, P(IBMA)' nın çok daha karmaşık olduğunu belirtmişlerdir. P(IBMA)'nın FWO metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisini ortalama olarak 187 kJ/mol bulmuşlardır [32].

Doğan ve arkadaşları 2007 yılında P(IBMA)' nın temel degradasyon kinetiklerini FWO, KAS ve Tang metodlarına göre incelemişler ve ortalama aktivasyon enerji değerlerini sırasıyla 84.49 kJ/mol, 79.81 kJ/mol ve 80.30 kJ/mol olarak bulmuşlardır [33].

Worzakowska 2023 yılında geranil metakrilat ile benzil metakrilatın kopolimerlerinin piroliz ve oksidatif bozunma mekanizmalarını eş zamanlı olarak TG/FT-IR//QMS analizlerini kullanarak incelemişler. İncelenen polimerlerin daga çevre dostu, yüksek kimyasal ve çözücü dirençli malzemeler olduğunu ve camsı geçiş sıcaklıklarının 47 °C' nin altında olduğunu tespit etmişlerdir [34].

Cebe ve arkadaşları 2024 yılında yaptıkları çalışmada benzil metakrilat ile stirenin bir kopolimerini serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile hazırlayarak yapısını FT-IR ve H-NMR ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen kopolimerin üç farklı oranda grafit ile kompozitlerini hazırlamışlardır. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığını 88 °C olarak bulunurken kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarının 82-87 °C arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Saf kopolimerin ve bu kopolimere ağırlıkça %10 grafit eklenmiş kompozitinin termal bozunma kinetiğini incelemiş ve saf kopolimerin ortalama aktivasyon

enerjisini FWO ve KAS yöntemlerine göre sırasıyla 148.898 ve 146.431 kJ/mol olarak belirlerken, bu değerin kompozit için 186.545 ve 185.668 kJ/mol olarak belirlemişlerdir [35].

Barım, 2022 yılında P(NVC-ko- BZMA) kopolimerinin ZnO ile belirli oranlarda kompozitini oluşturarak, bu kompozitin termal ve optik davranışlarını incelemiştir. Oluşan kopolimerin Tg değerinin saf kopolimerin Tg değerinden daha yüksek olduğunu, nano ZnO oranının artmasıyla zincir hareketliliğinin azaldığı böylece polimer serbest hacminin küçülerek kompozitlerin yumuşama sıcaklıklarını arttırdığını raporlamıştır [36].

Aynı şekilde ZnO/polimer kompozitlerin DSC ve TGA kullanılarak termal analizinin incelendiği çalışmalar da mevcuttur. Örneğin Khan ve arkadaşları 2014 yılında ZnO'nun farklı ağırlık oranlarında PMMA ile kompozitlerini üretmiş ve bu kompozitlerde ZnO' nun %2 kadar olan oranlarda, PMMA'nın termal kararlılığını artırdığını ve PMMA/ZnO nanokompoziti için üç aşamalı bir bozunma davranışı gösterdiğini gözlemlemişlerdir [37].

Liu ve Su 2006 yılında radikalik kopolimerizasyon yöntemini kullanarak çözelti ortamında polimetilmetakrilat/ZnO kompozitlerini üretmişlerdir. Çalışmada kullanılan başlıca bileşenler metil metakrilat (MMA), modifiye nano ZnO (OA-ZnO) parçacıkları ve başlatıcıdır. Numunelere yapılan Elemental Analiz, FTIR, TEM, TGA ve UV-Visible gibi analizler sonucu elde edilen bulgulara göre kompozitlerin ultraviyole bölgesinde yüksek absorpsiyon ve görünür bölgede düşük absorpsiyon özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca UV emiliminin ZnO nanoparçacıklarının yoğunluğuna göre değiştiğini gözlemlenmişler ve bu veriler ışığında, malzemenin optik uygulamalarda UV ışınlarına karşı koruma sağlayabileceğini belirtmişlerdir [38].

Illangovan ve arkadaşları 2017 yılında poly(pyridine-4-yl-methyl) metakrilat ZnO nanokompozitini (PPyMMA/ZnO), in-situ yöntemiyle çözelti ortamında sentezlemişlerdir. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, nanokompozitin homojen yapıda olduğunu ve her iki bileşen arasında iyi bir uyumluluk bulunduğunu doğrulamıştır. PPyMMA'ya OA-ZnO eklenmesiyle ortaya çıkan morfolojik değişiklikler, elektron mikroskobu teknikleriyle incelenmiştir. PPyMMA/ZnO nanokompozitlerinin termal analizleri, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile kaydedilmiştir. Polimer ve ZnO nanokompozitlerinin dielektrik özellikleri, 100 KHz frekansta 30-300 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Optik çalışmalar, PPyMMA/ZnO (ağırlıkça 2, 5 ve 5% ZnO)

nanokompozitlerinin optik özelliklerini test etmiş ve %2 ZnO nanopartikül yüklemesinin mükemmel UV koruma özellikleri sağladığını göstermiştir [39].

Nashibinasab ve diğerleri (2014), emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle PMMA/ZnO kompozitini üretmişlerdir. Nano ZnO parçacıkları modifiye edilerek poli(metil metakrilat) içinde dağıtılmış ve kompozit üretimi gerçekleşmiştir. Üretilen kompozitin FT-IR, SEM ve XRD gibi analizleri incelenmiştir [40].

Tang ve diğerleri (2006), yaptıkları çalışmada PMMA/ZnO nanokompozit üretimi gerçekleştirmişlerdir. Kompozit için gerekli olan nano ZnO modifiye edilmiştir. FT-IR analizleri ile modifikasyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskopu ve Geçirgen Elektron Mikroskopu analizleriyle nano ZnO parçacıklarının PMMA tarafından etkili bir biçimde çevrelendiği görülmüştür. UV Görünür Bölge Spektropisi sonuçlarından UV emme özelliğinin arttığı ve nano ZnO oranının artmasının bu özelliği arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır [41].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat) polimerinin sentezinde ve nano ZnO ile kompozitlerinin üretiminde kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir.

- Benzoil peroksit
- Susuz MgSO₄
- Benzil metakrilat (Sigma-Aldrich, monomethyl ether hydroquinone as inhibitör)
- İzobornil metakrilat (Sigma-Aldrich, 150 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitör)
- Diklor metan (HPLC grade)
- Etil alkol (Teknik)
- Argon gazı
- Nano çinko oksit (ZnO) (Sigma-Aldrich <100 nm)
- 1,4- dioksan (HPLC grade)
- Dötorolanmış kloroform (CDCl₃)

3.2. Kullanılan Cihazlar

Poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat) polimerinin sentezinde ve nano ZnO ile kompozitlerinin üretiminde kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir.

- Tartım işlemleri Ohaus Corporation marka PA214C model elektronik terazi ile gerçekleştirilmiştir.
- Kurutma işlemleri Elektro-Mag M 50 model etüv ile yapılmıştır.
- Camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Perkin Elmer / SII 7300 model TGA/DTA cihazı kullanılarak ölçülmüştür.
- FT-IR analizleri, Perkin Elmer Spektrum 100 model FT-IR Spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.
- ¹H-NMR spektrumları AVENCE III Bruker marka 400 MHz ile kaydedilmiştir.
- Polimer ve kompozit malzemelerin dielektrik ölçümler için Fytronix 9000 dielektrik karakterizasyon sistemi kullanılmıştır.
- Karıştırma işlemleri Velp Scientific HSC Marka Manyetik Karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir.
- Polimerizasyon işlemleri için yağ banyosu, termostat, vazelin kullanılmıştır.

- Çalışma sürecince çeşitli ebatlarda polimerizasyon tüpleri, huni, erlen, beher, termometre, havan, pipet, baget, mezür, süzgeç kağıdı, damlalık, piset kullanılmıştır.
- Çözücülerini uzaklaştırmak için Heidolph marka evaporatör kullanılmıştır.
- Ultrasonik dispersiyon Bandelin marka UW 2070 model homojenizatör ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. Yöntem

3.3.1. İzobornil metakrilat ve benzil metakrilat monomerlerinin saflaştırılması

İzobornil metakrilat ve benzil metakrilat monomerleri ticari olarak satın alındı. Bu monomerlere polimerleşmeyi önlemek amacıyla eklenen hidrokinonun, kopolimerizasyon öncesinde uzaklaştırılması gereklidir. Asidik yapıya sahip olan hidrokinon, bazik bir çözeltiyle yıkanarak saflaştırılabilir. Bu amaçla; öncelikle %5 lik NaOH çözeltisi saf suyla hazırlandı. 10 mL izobornil metakrilat monomeri ayırma hunisine alınarak üzerine 30 mL dietil eter ilave edildi. %5'lik NaOH çözeltisinden 10 mL alınarak ayırma hunisi içinde bulunan monomer çözeltisine eklenerek çalkalandı. Dietil eter ve su çözeltileri arasında faz ayrımı gerçekleşinceye kadar beklenildi. Ayırma hunisinin alt fazında bulunan su çözeltisi ayrı bir kaba alındı, dietil eter içinde çözülmüş halde bulunan monomer fazına tekrar %5'lik NaOH çözeltisi ilave edildi, bu işlemler toplamda üç defa tekrarlanarak hidrokinonun tamamen uzaklaştırılması sağlandı. Hidrokinonun ortamda bulunup bulunmadığını kontrol etmek amacıyla turnusol kağıdı kullanıldı. Monomer çözeltisini nötralleştirmek amacıyla saf su ile üç defa yıkama işlemi gerçekleştirildi. Monomerdeki suyu uzaklaştırmak amacıyla, dietil eter fazındaki çözeltiye susuz $MgSO_4$ eklendi ve bir gece buzdolabında bekletildikten sonra süzüldü. Çözeltideki dietil eter vakum altında evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen saf monomer buzdolabında muhafaza edildi. Benzil metakrilat monomerinin saflaştırma işlemleri de yukarıda anlatılan basamaklar takip edilerek gerçekleştirildi.

3.3.2. İzobornil metakrilat ve benzil metakrilat homopolimerlerinin sentezi

Poli(izobornil metakrilat) ve poli(benzil metakrilat) sentezi serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. 1.5 gram IBMA monomeri bir tüpe alındı. Tüpte bulunan monomerin üzerine monomerin ağırlıkça %1'ine karşılık gelen 0,015 gram benzoil peroksit başlatıcısı ve yaklaşık 5 mL 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon ortamından oksijenin uzaklaştırılması amacıyla tüp içindeki çözelti inert bir gaz olan argon

gazından geçirilip tüpün ağızı kapatıldı. T p, 70  C' ye ayarlı yağı banyosuna bırakılarak polimerizasyon başlatıldı. Polimerizasyon işlemi, yağı banyosunda termometre ile sıcaklık kontrolü sağlanarak, 18 saat süreyle gerçekleştirildi. Elde edilen polimerin viskozitesini azaltmak amacıyla polimer çözeltisine diklor metan çözücüsü eklendi. Polimer   zeltisinin yaklaşık on katı kadar etil alkol içerisine polimer çözeltisi damla damla ilave edilerek çöktürme işlemi yapıldı. Çöktürülen karışım süzülerek önce oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakıldı, daha sonra nihai kurutma için vakumlu etüv kullanılarak 40  C'de 4 saat kurutma işlemine tabi tutuldu.

Yukarıda anlatılan işlem basamakları benzil metakrilat homopolimerini de sentezlemek amacıyla tekrarlandı. Oluşan polimerlerin yapısal analizleri FT-IR spektroskopisiyle, termal  zellikleri TGA/DTA cihazı ile kaydedildi. IR spektroskopisinde ATR başlık kullanıldı. Polimerler katı şekilde analiz edildi.

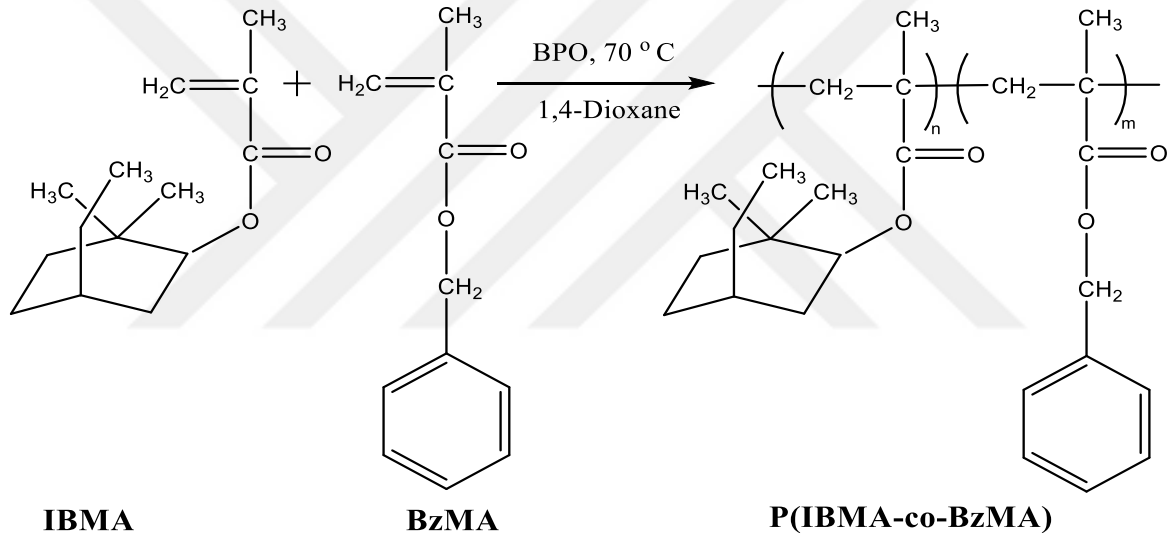
3.3.3. Poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat) kopolimerinin sentezi

 zobornil metakrilat ve benzil metakrilat monomerlerinden sırasıyla molce %20-80, %50-50, %80-20 olmak üzere üç farklı beslenme oranında kopolimerler hazırlandı. Polimerizasyon reaksiyonları serbest radikalik katılma polimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirildi. Belirtilen oranlarda hazırlanmak istenen kopolimerler için kullanılan monomer, başlatıcı ve   z c  miktarları Tablo 3.1' de belirtildi. Üç ayrı polimerizasyon tüpüne belirlenen miktarlarda monomerler konulduktan sonra, toplam monomer miktarının ağırlıkça %1' i oranında benzoil peroksit başlatıcısı polimer çözeltilerine eklendi. Daha sonra polimer tüplerinin içerisine 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Oluşan   zeltiler argon gazından geçirilerek tüplerin ağızları kapatıldı ve 70  C'de ki yağı banyosuna bırakıldı. 18 saat bekletildikten sonra tüpler yağı banyosundan alınarak polimerizasyon reaksiyonu sonlandırıldı. Polimer tüpleri oda sıcaklığına getirildi. Viskoz olan polimer çözeltileri dikloro metan çözücüsü ile bir miktar seyreltildi. Polimer   zeltilerinin 10 katı kadar etil alkol alınarak damla damla   t rme işlemi gerçekleştirildi.

Tablo 3.1. Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları

P(IBMA-ko-BzMA) (molce)	IBMA (g)	BzMA (g)	BPO (g)
%20-80	0,37	1,19	0,0156
%50-50	0,93	0,74	0,0167
%80-20	1,19	0,24	0,0143

Çöktürülen polimerler süzülüp, vakumlu etüvde kurutularak karakterizasyon işlemlerine geçildi. Polimerlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR yöntemleri ile, termal karakterizasyonları ise TGA-DTA ikili sistemi kullanılarak incelendi. Poli(IBMA-ko-BzMA) kopolimerlerinin sentez şeması Şekil 3.1' de gösterildi.



Şekil 3. 1. Poli(IBMA-ko-BzMA) kopolimerizasyon sentez şeması

3.3.4. Poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat)/ ZnO kompozitlerinin sentezi

Kompozitler hazırlanırken üç farklı oranda sentezlenen poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat) kopolimerlerinden molce %48 oranında IBMA ve %52 oranında BzMA içeren kopolimer, matris fazı olarak kullanıldı. Bu kopolimer bileşime bağlı olarak P(IBMA_{0.48}-ko-BzMA) olarak adlandırıldı. Bu kopolimerin ağırlıkça %1, %5 ve %10 olmak üzere üç farklı oranda nano ZnO ile kompozitleri üretildi. Kompozitler çözeltide bileştirme metoduyla dört adımda hazırlandı. Bu adımlar şu şekildedir;

Birinci adımda saf kopolimerden üç ayrı behere 0.3'er gram alındı ve polimerler bir miktar diklor metan çözücüsü ile çözüldü.

İkinci adımda kullanılacak olan nano ZnO' nun kopolimer içerisindeki dağılımını iyileştirmek için dispers işlemi gerçekleştirildi. Bu amaçla üç farklı behere, kullanılan kopolimer miktarının ağırlıkça %1, %5 ve %10' u kadar nano ZnO konulup bir miktar diklor metan çözücüsü eklendi. Nano ZnO bir saat boyunca ultrasonik homojenizatör ile dispers edildi. Kullanılan nano ZnO miktarları Tablo 3.2'de gösterildi.

Üçüncü adımda kopolimer çözeltisi dispers edilmiş olan nano ZnO ile birleştirilerek manyetik karıştırıcı üzerinde bir gece boyunca karıştırıldı.

Dördüncü adımda kompozitteki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO kompozitleri oda sıcaklığında kurutulduktan sonra vakumlu etüvde 40 °C'de 24 saat süreyle sabit tartıma getirildi. Kompozitlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR ile, termal karakterizasyonu TGA-DTA cihazı ile kaydedildi.

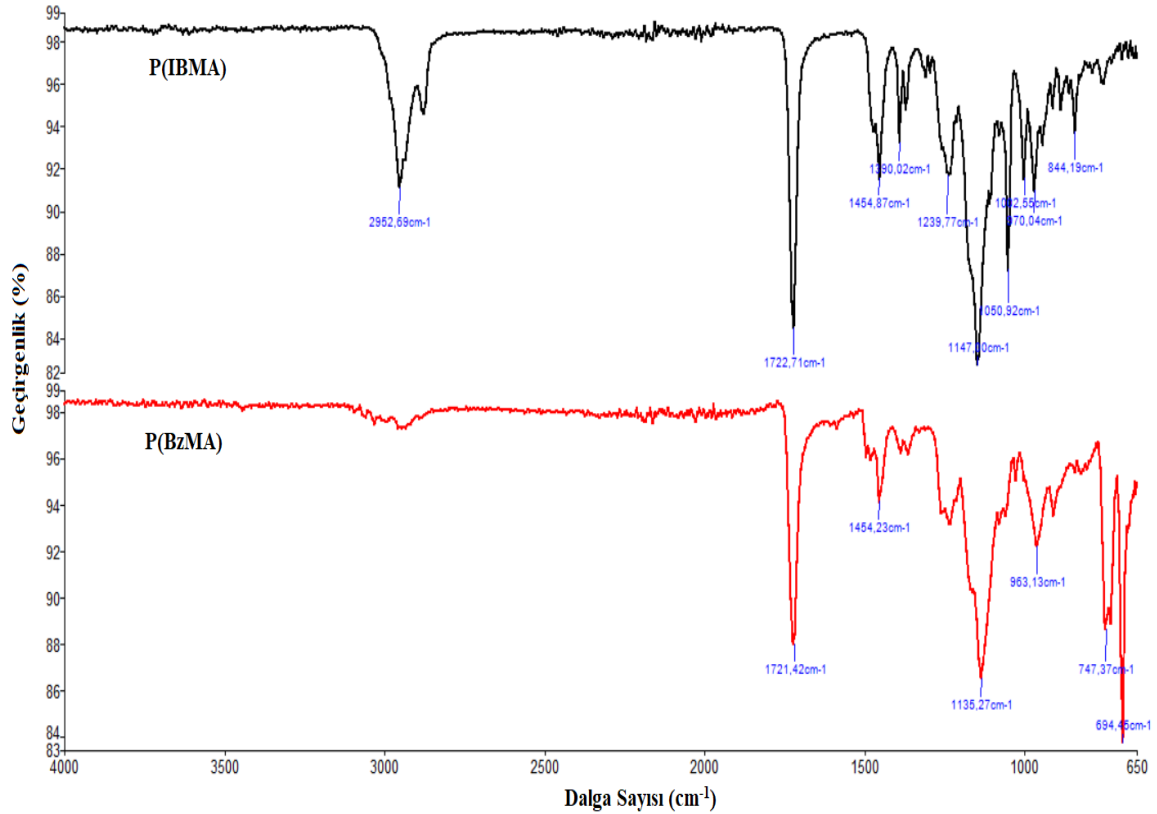
Tablo 3.2. *Kompozit üretiminde kullanılan kopolimer ve nano ZnO miktarları*

	Kopolimer Miktarı (g)	Ağırlıkça %	Kullanılan nano ZnO (g)
1. beher	0.3 g P(IBMA0.48-ko-BzMA)	%1	0.003 g
2.beher	0.3 g P(IBMA0.48-ko-BzMA)	%5	0.015 g
3.beher	0.3 g P(IBMA0.48-ko-BzMA)	%10	0.030 g

4. BULGULAR

4.1. P(IBMA) ve P(BzMA)'nın Karakterizasyonu

P(IBMA) ve P(BzMA) polimerlerinin yapısal karakterizasyonları ATR başlık ile katı halde FT-IR spektroskopik yöntemiyle yapıldı. P(IBMA) ve P(BzMA)'ya ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. P(IBMA) ve P(BzMA) nin FT-IR spektrumları

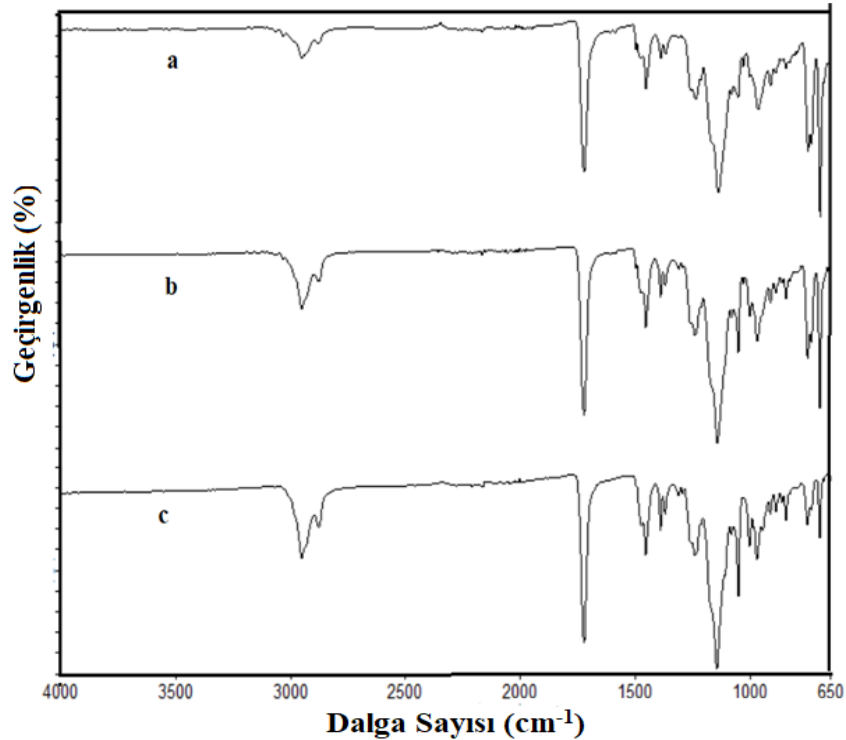
Şekil 4.1' de P(BzMA)'nın FT-IR spektrumunda 3090-3030 cm⁻¹ aralığındaki pikler aromatik C-H gerilme titreşimleridir. 2980-2880 cm⁻¹ aralığında ki pikler alifatik C-H bağlarının gerilme titreşimlerine atfedilebilir. 1721 cm⁻¹ de ki pik karbonil grubunun (C=O) gerilme titreşimlerine aittir. Aromatik C=C gerilimleri 1500 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. Mono-süstitüe benzene ait C-H gerilme titreşimi ise 694 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir.

Şekil 4.1' de P(IBMA)'ya ait FT-IR spektrumunda ise 2952 cm⁻¹ 'de gözlenen pik metil ve metilen gruplarını işaret etmektedir. 1722 cm⁻¹ de, izobornil metakrilatta bulunan ester grubuna ait C=O gerilme titreşimine atfedilebilir. Ayrıca spektrumda 1147 cm⁻¹ de ki pik C-O gerilme titreşimine işaret etmektedir.

4.2. Poli(izobornil metakrilat-ko-benzil metakrilat) Kopolimerinin Karakterizasyonu

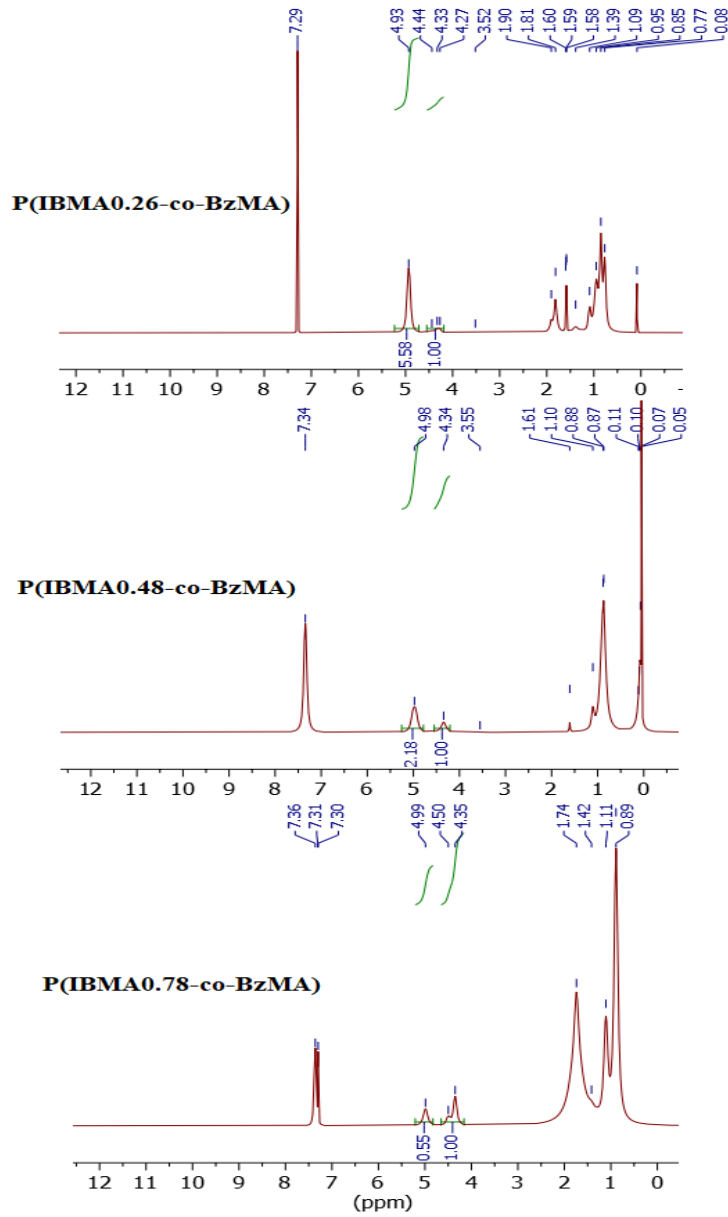
P(IBMA-ko-BzMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumu Şekil 4.2' de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ise Şekil 4.3' de verilmiştir. FT-IR analizi katı halde ATR başlık kullanılarak gerçekleştirilirken, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 çözücüsü kullanılarak kaydedilmiştir.

P(IBMA-ko-BzMA) FTIR spektrumu incelendiğinde, $3085\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik halkadan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir. Metil ve metilen gruplarına ait simetrik ve simetrik olmayan pikler ise 2954 ve 2881 cm^{-1} de görülmüştür. 1721 cm^{-1} de ki pik ise, her iki monomerin ester karboniline ait piktir. 1477 , 1496 ve 1595 cm^{-1} 'deki pikler benzen halkasının C=C bağının gerilme titreşimine atfedilebilir. 1145 cm^{-1} 'de ester grubunun C-O bağına işaret eden pik mevcuttur. 750 cm^{-1} ve 695 cm^{-1} de ki pikler ise mono-substitüe benzen halkasından kaynaklanan C-H gerilme titreşimleridir. İzobornil metakrilat ve benzil metakrilat monomerlerinin vinilik yapısından kaynaklanan ve 1640 cm^{-1} ' de görülmesi gereken pikin polimerizasyon sonucunda kaybolması, izobornil metakrilat ve benzil metakrilat monomerlerinin kopolimer oluşturduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.2. FT-IR Spektrumu a-) *P*(IBMA0.26-ko-BzMA) b-) *P*(IBMA0.48-ko-BzMA) c-) *P*(IBMA0.78-ko-BzMA)

Şekil 4.3’de, serbest radikal polimerizasyon yoluyla üretilen üç kopolimerin ^1H -NMR spektroskopileri verilmiştir. 7.0 ve 7.5 ppm arasındaki kimyasal kaymalar, benzil metakrilatın aromatik halka protonlarına atfedilmiştir. 4.93 ppm’deki sinyal benzil metakrilat biriminin OCH_2 protonlarına, 4.35 ppm’deki sinyal ise izobornil metakrilatın $-\text{CH}$ protonuna işaret eder. 1.9 ppm ve 0.7 ppm’deki pikler, polimer zincirindeki CH_3 ve CH_2 protonlarına aittir.



Şekil 4.3. $P(\text{IBMA-co-BzMA})$ kopolimerlerinin ^1H -NMR spektrumu

4.3. P(IBMA-ko-BzMA) Kopolimerlerinin ¹H-NMR Spektrumundan Bileşimlerinin Belirlenmesi

P(IBMA-ko-BzMA) kopolimeri içerisindeki IBMA ve BzMA' nın % bileşimleri ¹H-NMR spektrumu verileri kullanılarak belirlenmiştir. Kopolimer bileşimleri hesaplanırken, izobornil metakrilat birimine ait 4.35 ppm'de bulunan CH protonları, benzil metakrilat birimine ait 4.93 ppm'de bulunan OCH₂ protonları dikkate alınarak hesaplama yapılmıştır. Kopolimer bileşimleri Tablo 4.1'de verilen integral yüksekliği değerleri kullanılarak (4.1) denkleminde göre hesaplanmıştır.

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

m₁: kopolimerdeki IBMA'nın mol kesri

m₂: kopolimerdeki BzMA'nın mol kesri

Burada m₁+ m₂= 1 olduğundan m₂= 1-m₁ olduğu söylenebilir.

P(IBMA0.26-ko-BzMA) kopolimerinin bileşimi aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır;

$$\frac{m_1}{2m_2} = \frac{1}{5.58} \quad (4.2)$$

Hesaplamalar yapıldığında % m₁=0.26, m₁+ m₂= 1 olduğundan % m₂=0.74 elde edilir.

Diğer örnekler için % bileşimler, ¹H-NMR spektroskopilerinden elde edilen pik yükseklikleri kullanılarak belirlenip Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Poli(IBMA-ko-BzMA) kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumlarından hesaplanan % bileşim değerleri

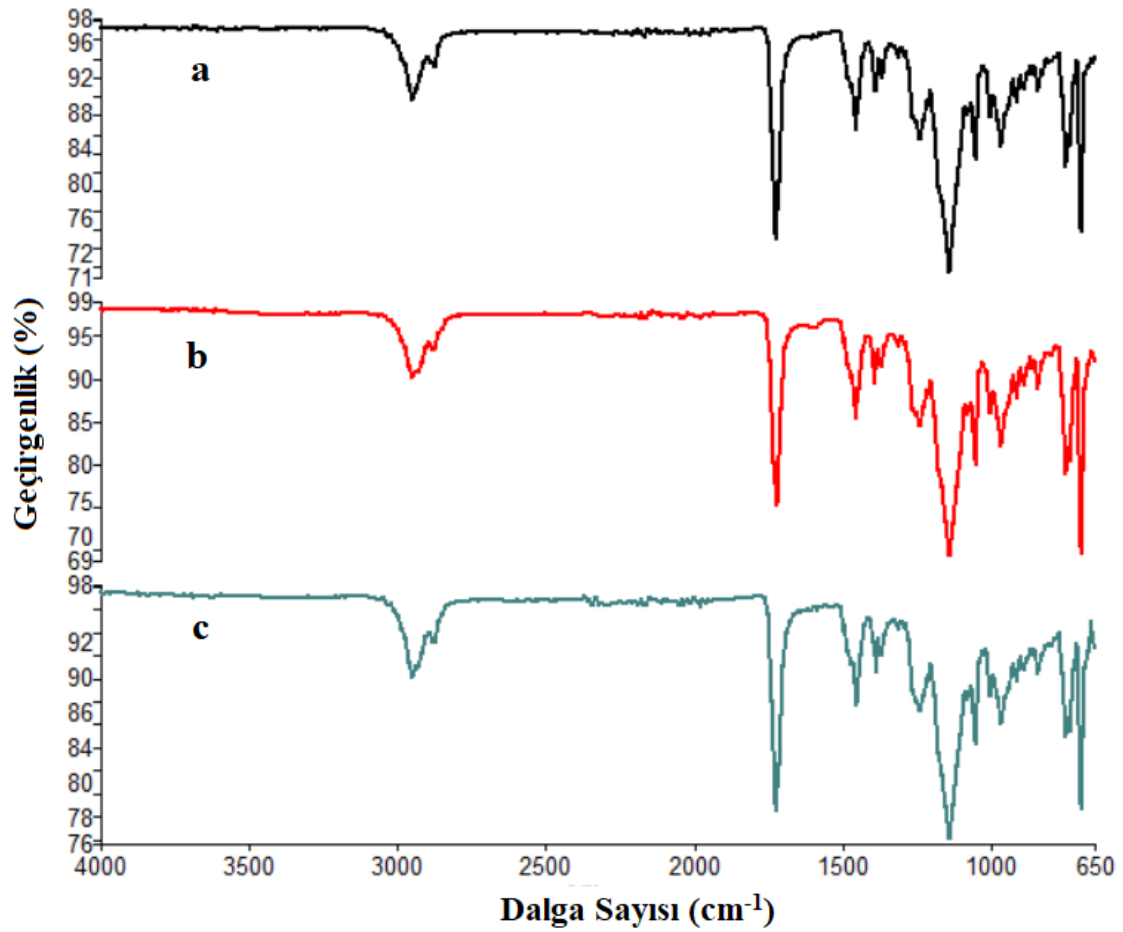
Kopolimerler	Başlangıçtaki Besleme Bileşimi				¹ H-NMR' dan Hesaplanan Kopolimer Bileşimi	
	IBMA (M ₁)	BzMA (M ₂)	I _{CH} ^a	I _{OCH₂} ^b	IBMA (m ₁)	BzMA (m ₂)
P(IBMA0.78-ko-BzMA)	0.80	0.20	1	0.55	0.78	0.22
P(IBMA0.48-ko-BzMA)	0.50	0.50	1	2.18	0.48	0.52
P(IBMA0.26-ko-BzMA)	0.20	0.80	1	5.58	0.26	0.74

^a IBMA birimlerindeki CH protonlarının integral değerleri

^b BzMA birimlerindeki OCH₂

4.4. P(IBMA0.48-ko-BzMA) / ZnO Kompozitlerinin FT-IR Karakterizasyonu

P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO kompozitlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.4' de verilmiştir. Ağırlıkça üç farklı oranda üretilen P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO kompozitlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde daha önce başlık 4.2'de ele alınan P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimerine ait tüm pikler gözlemlenmiştir. Kopolimere ağırlıkça farklı oranlarda ilave edilen nano ZnO, kompozit numunesinde gözlemlenen piklerin şiddetinde kaymalar meydana getirmiştir.



Şekil 4.4. P(IBMA.48-ko-BzMA)/ZnO Kompozitlerinin FT-IR spektrumu

a) P(IBMA0.48-ko-BzMA) b) P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %1
c) P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10

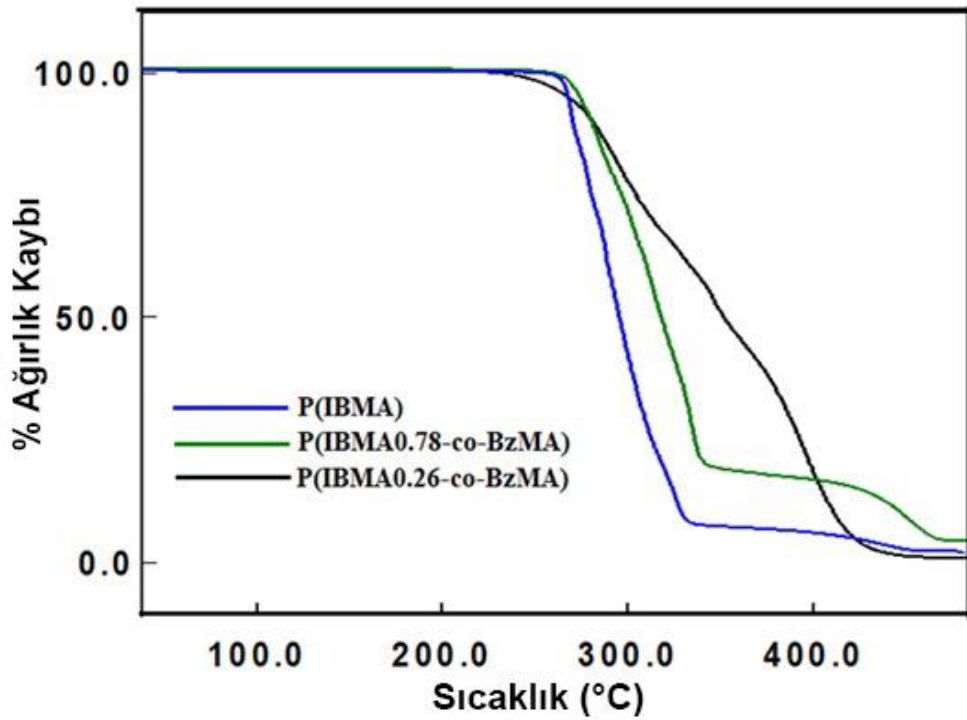
4.5. Polimerler ve Kompozitlerin Termal Analizleri

Çalışmada sentezlenen homopolimerlerin, kopolimerlerin ve kompozitlerin termal kararlılıkları ile camsı geçiş sıcaklıkları tespit edilirken TGA-DTA ikili sistemi

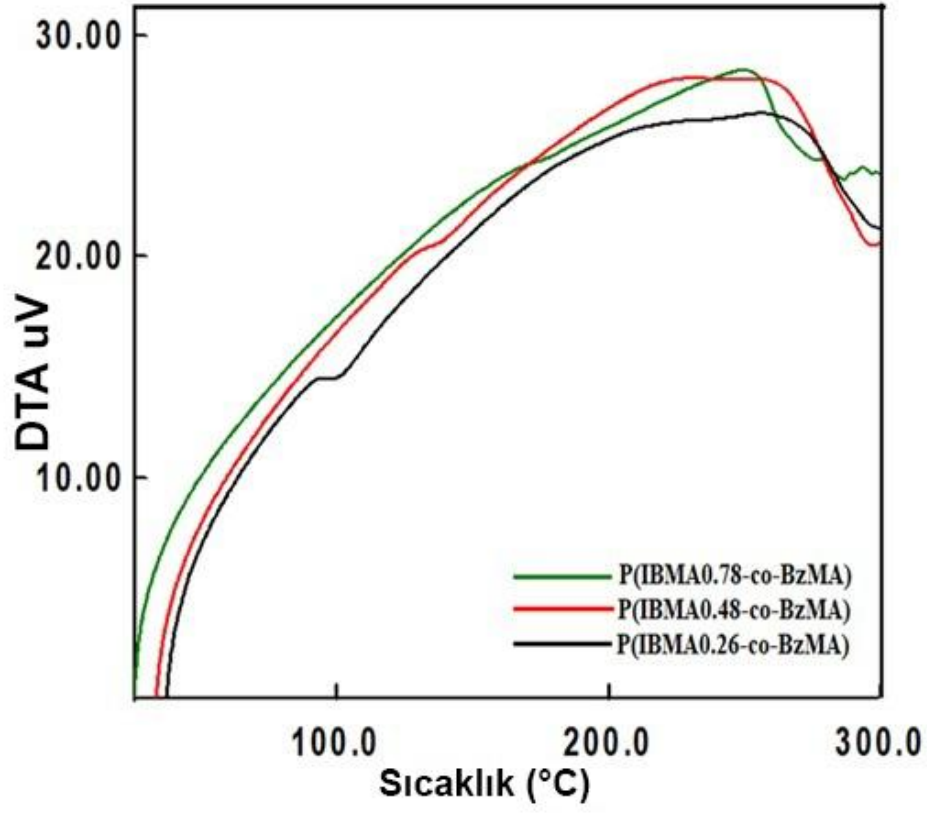
kullanılmıştır. Polimer/kompozit numunelerinden 5-8 mg arasında alınarak azot gazı atmosferinde analizi yapılmıştır. Numunelerin TGA ölçümleri 20 °C/dk ısıtma hızında, alüminyum kaplar kullanılarak oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar sıcaklık aralığında ısıtılarak termal analiz grafikleri elde edilmiştir.

4.5.1. P(IBMA-ko-BzMA) kopolimerlerinin termal ölçümleri

Yapılan çalışmada elde edilen homopolimer ve kopolimerlerin termal analizleri aynı koşullarda altında kaydedildi. TGA-DTA ikili sistemiyle analiz edilen örneklerin TGA eğrileri Şekil 4.5'de, DTA termogramları ise Şekil 4.6' da sunulmuştur. Termogramlar üzerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları ($T_{baş}$), camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve belirli bir ağırlık kaybına karşı ölçülen termal bozunma sıcaklıkları ise Tablo 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.5. P(IBMA), P(IBMA0.78-ko-BzMA) ve P(IBMA0.26-ko-BzMA) 'nın TGA eğrileri



Şekil 4.6. *P*(IBMA0.78-ko-BzMA), *P*(IBMA0.48-ko-BzMA) ve *P*(IBMA0.26-ko-BzMA) 'nın DTA eğrileri

Tablo 4.2. Homopolimerlerin ve *P*(IBMA-ko-BzMA) kopolimerlerinin TGA verileri

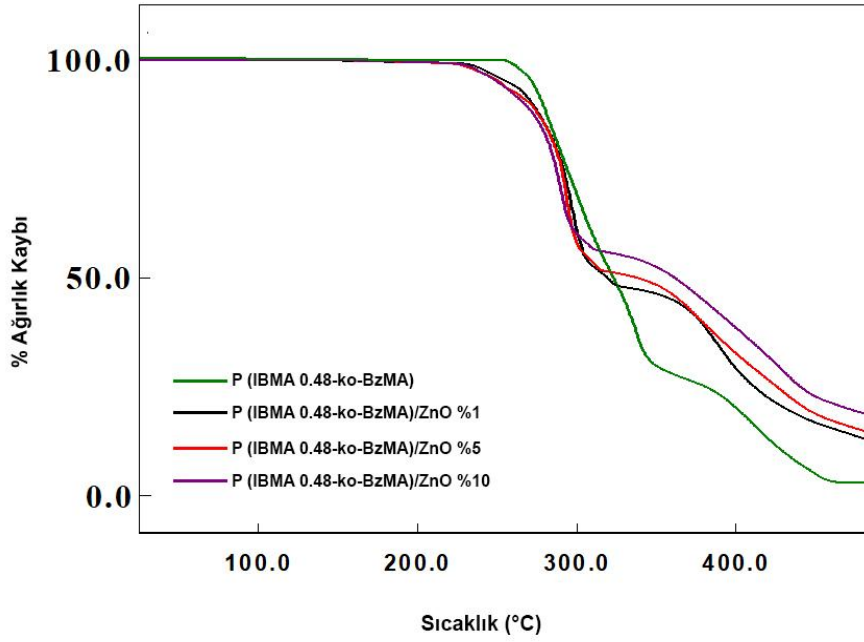
Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{%20}	T _{%50}	T _{%80}
P(IBMA)	198	261	280	295	330
P(IBMA0.78-ko-BzMA)	173.5	27	291	318	342
P(IBMA0.26-ko-BzMA)	95.8	245	297	351	398

T_{baş}: Başlangıç bozunma sıcaklığı

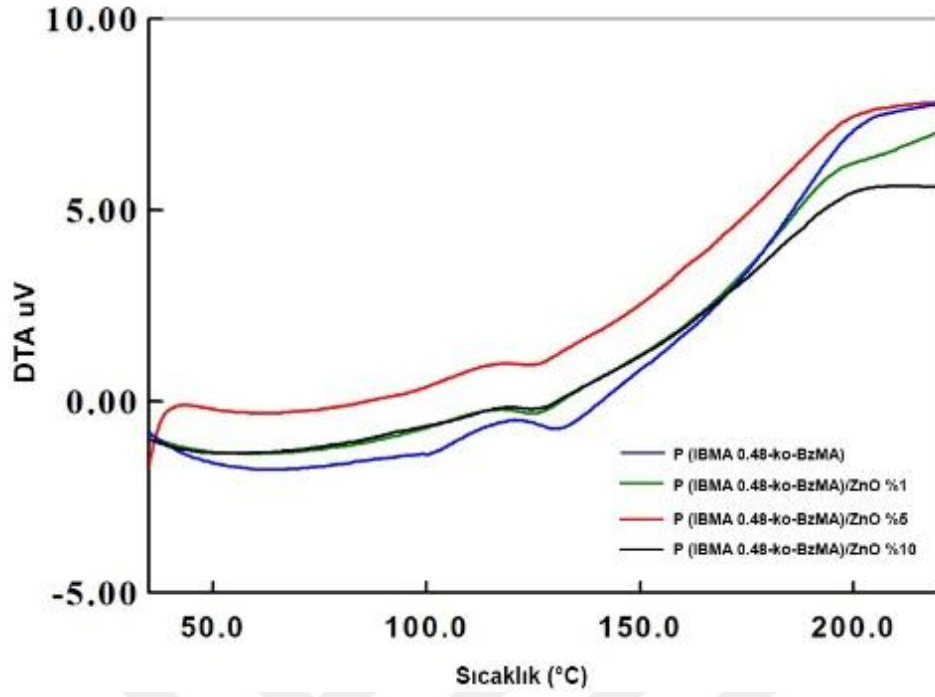
T_{%50}: %50 bozunmanın olduğu sıcaklık

4.5.2. P(IBMA0.48-ko-BzMA) / ZnO kompozitlerinin TGA ölçümleri

Üç farklı ağırlık oranında nano ZnO ile hazırlanan P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO kompozitlerinin termal ölçümleri aynı koşullarda alınmıştır. TGA-DTA ikili sistemiyle analizi yapılan kompozitlere ait TGA eğrileri karşılaştırmalı biçimde Şekil 4.7’de, DTA termogramları ise Şekil 4.8’de verilmiştir. Termogram verileriyle hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları ($T_{baş}$), camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), belirli bir ağırlık kaybına karşı ölçülen termal bozunma sıcaklıkları ve atık miktarları Tablo 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.7. P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO kompozitlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.8. *P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO* kompozitlerinin DTA eğrileri

Tablo 4.3. *P(IBMA-ko-BzMA)/ZnO* kompozitlerinin TGA veri değerleri

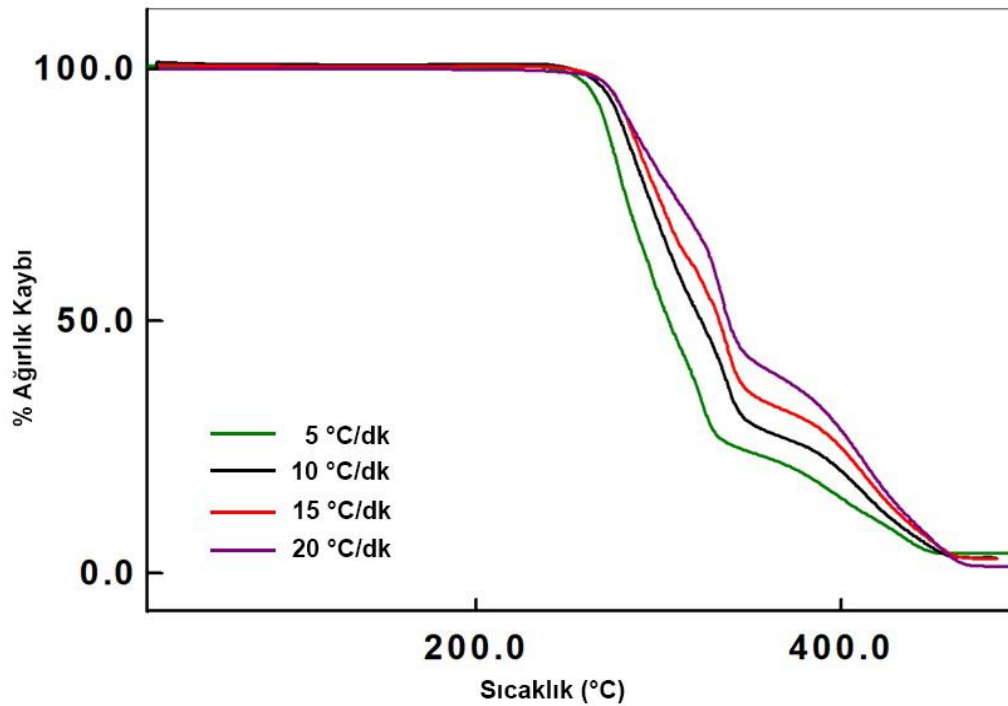
Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{%20}	T _{%50}	T _{%80}	Atık %
P(IBMA0.48-ko-BZMA)	127.6	280	289	323	401	2.00
P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %1	121.8	250	287	319	431	10.85
P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %5	122.6	249	286	338	444	12.76
P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10	122.7	248	284	362	471	16.97

T_{baş}: Başlangıç bozunma sıcaklığı

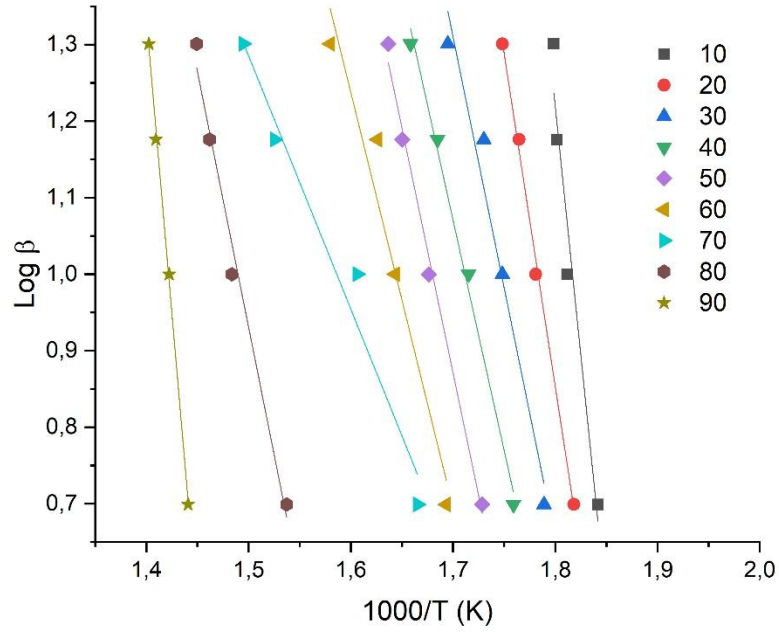
T_{%50}: %50 bozunmanın olduğu sıcaklık

4.6. P(IBMA0.48-ko-BzMA)'nın Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

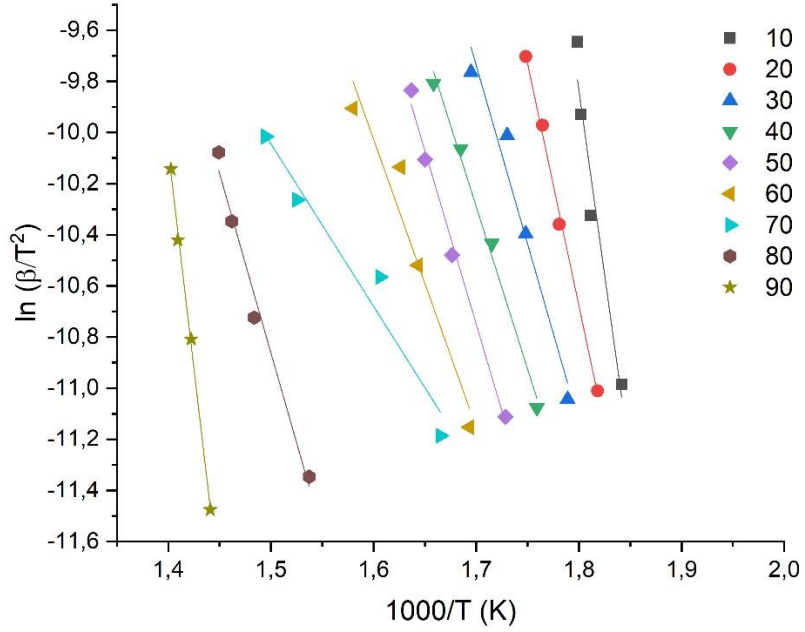
P(IBMA0.48-ko-BzMA)'nın termal bozunma kinetiği, TGA termogramları kullanılarak incelenmiştir. Termogramlar yardımıyla polimerin farklı dönüşümdeki bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Polimer numuneleri 5-8 mg arasında alınıp, azot atmosferinde 5, 10, 15, 20 °C/dk olmak üzere dört farklı ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Kaydedilen termogramlar Şekil 4.9'da verilmiştir. Termogram verileri kullanılarak Flynn-wall-ozawa (FWO) ve Kissenger-akahira-sunrose (KAS) yöntemleri ile polimerin termal bozunma aktivasyon enerji değerleri hesaplanmıştır. FWO yöntemine göre $1000/T$ değerlerine karşılık $\log \beta$ değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisine ait grafik Şekil 4.10'da verilmiştir. KAS yöntemi ile $1000/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ değerlerinin grafiğe alınmasıyla termal bozunma aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Her iki yöntemde hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Tablo 4.4'de sunulmuştur.



Şekil 4.9. P(IBMA0.48-ko-BzMA)'nın Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Egrileri



Şekil 4.10. *P(IBMA0.48-ko-BZMA)* 'nın FWO Metoduyla Oluşturulan Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği



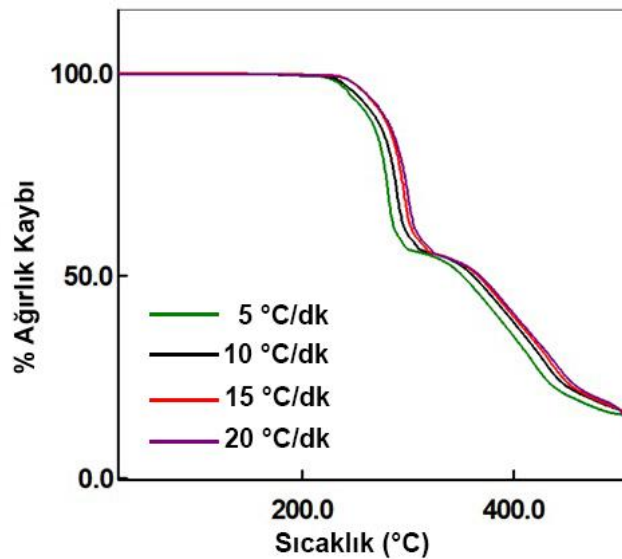
Şekil 4.11. *P(IBMA0.48-ko-BzMA)* 'nın KAS Metodu ile Oluşturulan Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği

Tablo 4.4. FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için Aktivasyon Enerji Değerleri

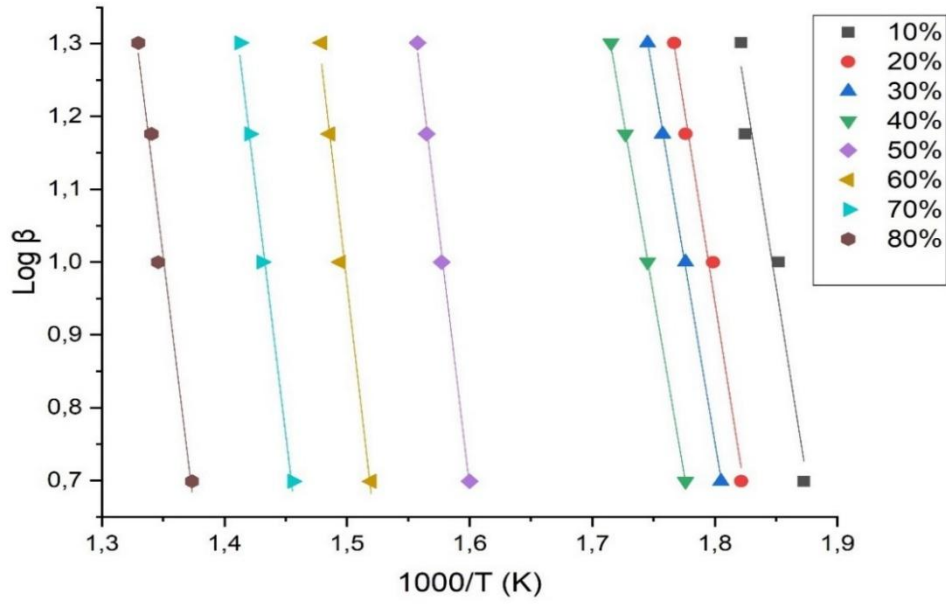
Flynn–Wall–Ozawa (FWO) Yöntemi		Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) Yöntemi	
Dönüşüm/ α	Ea (Kj/mol)	Dönüşüm/ α	Ea (Kj/mol)
0.1	236,44	0.1	239,67
0.2	158,42	0.2	157,41
0.3	119,43	0.3	116,13
0.4	109,57	0.4	105,58
0.5	116,55	0.5	112,79
0.6	98,74	0.6	93,74
0.7	60,25	0.7	52,87
0.8	121,39	0.8	116,62
0.9	281,03	0.9	284,04
Ortalama	144,65	Ortalama	142,10

4.7. P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10'un Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

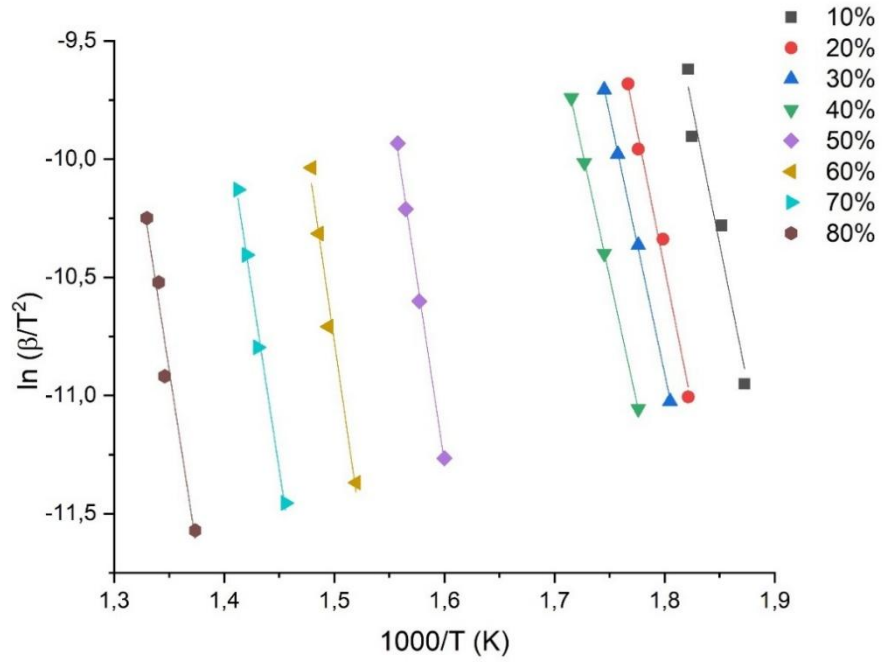
P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10'un bozunma aktivasyon enerjisi hesabı bölüm 1.8'de ele alınan FWO ve KAS yöntemleri kullanılarak yapıldı. Farklı ısıtma hızlarından elde edilen TGA eğrileri Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen veriler kullanılarak FWO ve KAS yöntemlerine göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjileri sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14' de gösterilmiştir. Her iki yöntemle göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri ise Tablo 4.5' de sunulmuştur. FWO ve KAS yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.12. P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10' in Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Eğrileri



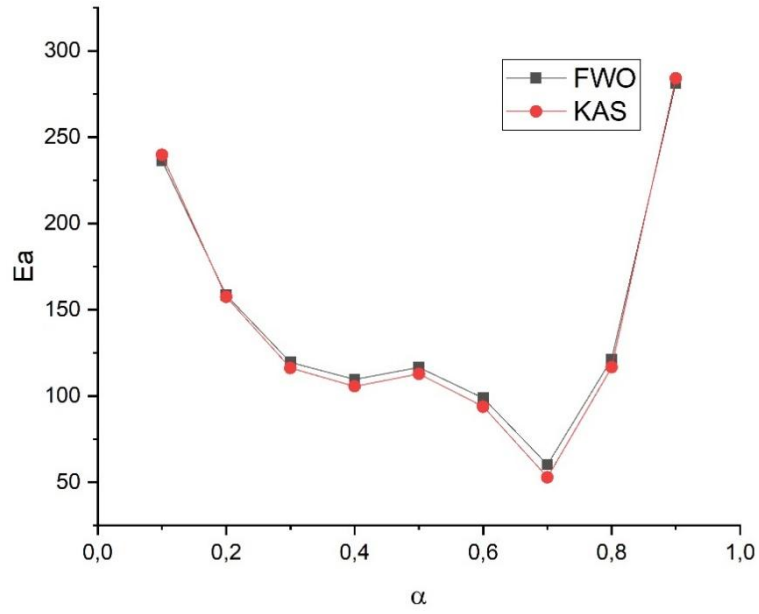
Şekil 4.13. *P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10'un FWO Metodu ile Oluşturulan Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği*



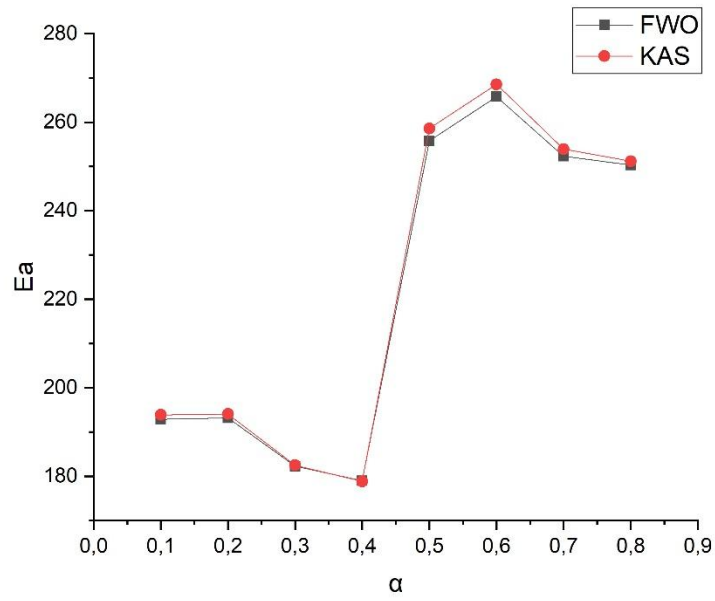
Şekil 4.14. *P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10'un KAS Metodu ile Oluşturulan Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği*

Tablo 4.5. *P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10'un FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için Aktivasyon Enerji değerleri*

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) Yöntemi		Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) Yöntemi	
Dönüşüm/ α	Ea (kJ/mol)	Dönüşüm/ α	Ea (Kj/mol)
0.1	192,84	0.1	193,88
0.2	193,20	0.2	194,05
0.3	182,29	0.3	182,49
0.4	179,01	0.4	178,83
0.5	255,79	0.5	258,57
0.6	265,79	0.6	268,54
0.7	252,33	0.7	253,91
0.8	250,33	0.8	251,17
Ortalama	221,45	Ortalama	222,68



(a)

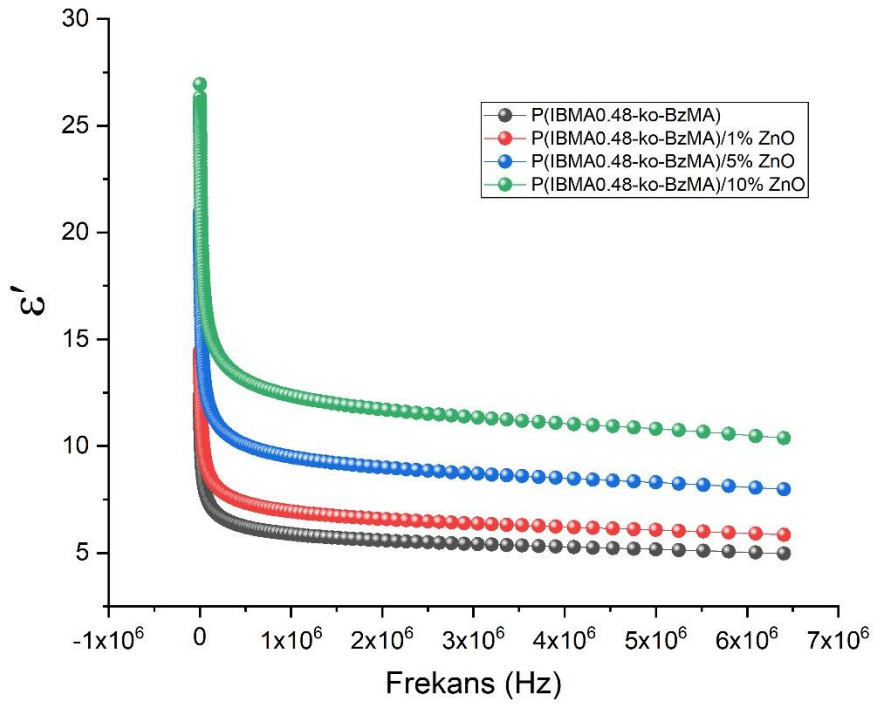


(b)

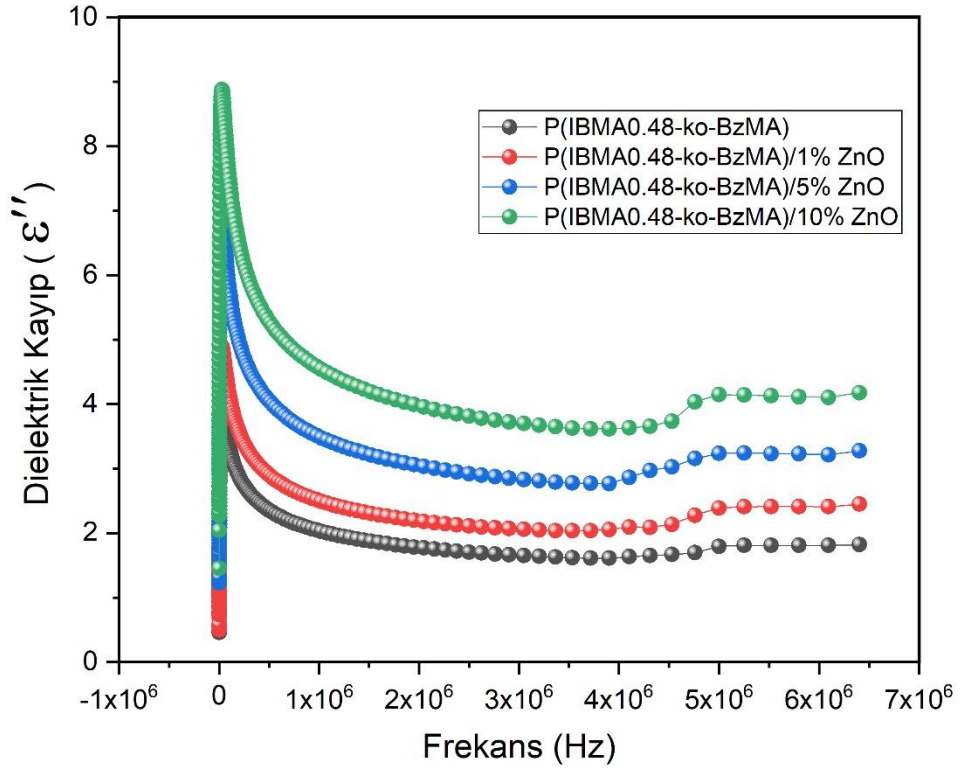
Şekil 4.15. FWO ve KAS metodundan hesaplanan Aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği
a) P(IBMA0.48-ko-BzMA) b) P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10

4.8. Kopolimer ve Kompozitin Dielektrik Ölçümleri

P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimerinin ve ağırlıkça %1, %5 ve %10 oranlarında nano ZnO katkılı kompozitlerinin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla kopolimer ve kompozitlerden yaklaşık 0.15'er gram madde alınıp, dört ton basınç altında disk haline getirilen pelletlerinin kalınlıkları ölçülmüştür. Malzemelerin dielektrik ölçümleri oda sıcaklığında Fytronix 9000 dielektrik karakterizasyon sistemi kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimerinin, P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %1, P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %5 ve P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10 kompozitlerinin dielektrik sabitleri (ϵ') 100 Hz ile 10 MHz frekans aralığında ölçülerek değişimleri Şekil 4.16'da, dielektrik kayıplarının (ϵ'') frekansla değişimleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.16. *P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimeri, P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %1, P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %5, P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10 kompozitlerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği*



Şekil 4.17. *P(IBMA0.48-ko-BzMA)* kopolimeri, *P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO* %1, *P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO* %5 ve *P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO* %10 kompozitlerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Polimerler günümüzde her alanda kullanılabilen önemli malzemelerdir. Sahip oldukları esneklik, hafiflik, yalıtkanlık gibi özellikler, polimerleri sanayi ve endüstri alanlarında tercih edilir kılmaktadır. Tek başlarına kullanılabildikleri gibi var olan özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla takviye malzemeleriyle birlikte de kullanılabilirler. Bir polimerin özelliklerini değiştirmek ve istenilen özellikte bir malzeme üretmek için polimer kompozitleri üretilir. Eğer bir polimer, matris fazı olarak kullanılıp ona grafen, grafit, karbon nano tüp, metal oksit gibi inorganik takviye malzemeleri eklenirse bir polimer kompozit elde edilmiş olur. Üretilen bu polimer kompozitin özelliği, saf polimere eklenen takviye malzemesinin türüne, boyutuna, şekline ve takviye oranına bağlı olarak değişir. Bu tez çalışmasında da yüksek bir yumuşama sıcaklığına sahip olan izobornil metakrilat ile daha düşük bir yumuşama sıcaklığına sahip olan benzil metakrilat monomerinin bir seri kopolimeri hazırlanmıştır. Sentezlenen kopolimerlerin birleşim oranları $^1\text{H-NMR}$ yöntemiyle belirlenmiş ve %48 oranında IBMA ile %52 oranında benzil metakrilat içeren P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimeri matris fazı olarak tercih edilmiştir. Bu kopolimere %1, %5 ve %10 oranında nano ZnO takviye malzemesi eklenmiş ve elde edilen kompozitlerin termal özellikleri, termal bozunma kinetikleri ve dielektrik davranışları eklenen ZnO' ya bağlı olarak değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada öncelikle izobornil metakril monomeri ile benzil metakrilat monomeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile $70\text{ }^\circ\text{C}$ de 1,4 dioksan çözücüsü içerisinde BPO başlatıcı varlığında üç farklı beslenme oranlarında sentezlendi. Sentezlenen kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemleriyle yapıldı. Şekil 4.2' de ki FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde $3085\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ aralığında benzil metakrilattan kaynaklı aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri gözlemlendi. Polimer zincirinde alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler ise $2954\text{ ve }2881\text{ cm}^{-1}$ de görüldü. 1721 cm^{-1} de ki pikin hem BzMA birimlerinde hem de IBMA birimlerinde bulunan karbonil grubunun (C=O) gerilme titreşimlerine ait olduğu görüldü. 750 cm^{-1} ve 695 cm^{-1} deki piklerin ise mono-substitüe benzen halkasından kaynaklanan C-H gerilme titreşimlerine ait olduğu belirlendi. İzobornil metakrilat ve benzil metakrilat monomerlerinin vinilik yapısından kaynaklanan ve 1640 cm^{-1} de görülen pikin polimerizasyon sonucunda kaybolması, kopolimer oluşumuna dair önemli bir FT-IR bulgusudur. Ayrıca P(IBMA-ko-BzMA) kopolimerleri içerisinde IBMA birimleri arttıkça BzMA' dan kaynaklanan ve 693 cm^{-1} de

ki mono sübstitüe benzene ait olan C-H gerilme titreşiminin bağıl şiddetindeki azalmada, farklı bileşimdeki kopolimerlerin sentezine dair bir FT-IR bulgusu olarak değerlendirilebilir. Şekil 4.3’ deki ^1H -NMR spektrumu değerlendirildiğinde, 7.0 ve 7.5 ppm arasındaki kimyasal kaymalar, benzil metakrilattan kaynaklanan aromatik halka protonlarına atfedilebilir. 4.93 ppm’deki pikin benzil metakrilat biriminin OCH_2 protonlarına, 4.35 ppm’deki pikin ise izobornil metakrilatın $-\text{CH}$ protonuna işaret etmektedir. 1.9 ppm ve 0.7 ppm’deki pikler, polimer zincirindeki CH_3 ve CH_2 protonlarına aittir. İzobornil metakrilat ve benzil metakrilat monomerlerinin yapısında bulunan vinilik çift bağlara ait olan ve 5.5 ile 6.5 ppm arasında gözlemlenen piklerin ^1H -NMR spektrumunda olmaması kopolimerlerin sentezlendiğine işaret etmektedir [32-35]. Sonuç olarak; gerek FT-IR spektrumlarının değerlendirmesi, gerekse ^1H -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi ile kopolimerlerin sentezlendiğine dair yapısal karakterizasyonlar ortaya konmuştur.

Sentezlenen kopolimerlerin ayrıca ^1H -NMR spektrumu ile bileşim oranları belirlendi. Kopolimerlerin bileşim oranları belirlenirken izobornil metakrilattaki izobornil grubunda bulunan CH protonlarının integral yükseklik değerleriyle, benzil metakrilat birimlerindeki OCH_2 protonlarının integral yükseklik değerleri kullanılarak hesaplama yapıldı. Bu integral yüksekliklerinden faydalanılarak denklem (4.1)’ e göre hesaplanan bileşimler tablo 4.1’de gösterildi.

Kopolimerlerin termal kararlılıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) TGA-DTA ikili sisteminden elde edilen veriler ile belirlendi. Literatürde P(IBMA) için T_g değeri 110-200 $^{\circ}\text{C}$ [32] arasında değişirken P(BzMA) için bu değer 54 $^{\circ}\text{C}$ [34] olarak verilmiştir. Çalışmada sentezlenen kopolimerlerde, bileşime bağlı olarak, IBMA birimleri arttıkça camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerinin de arttığı görüldü. Tablo 4.2’ de görüldüğü gibi P(IBMA-ko-BzMA) kopolimerlerinin T_g değerlerinin P(IBMA) ve P(BzMA) homopolimerlerinin T_g değerleri aralığında olduğu belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin TGA termogramları değerlendirildiğinde P(IBMA)’nın başlangıç bozunma sıcaklığı ($T_{\text{baş}}$) 261 $^{\circ}\text{C}$, P(BzMA)’nın ise 209 $^{\circ}\text{C}$ olduğu belirlendi. P(IBMA)’nın yapısında bulunan izobornil grubu termal olarak kararsız bir gruptur, bu durum diğer metakrilat içerikli polimerlere göre P(IBMA)’yı daha az kararlı hale getirmektedir. Diğer yandan P(BzMA)’nın yapısındaki aromatik yan gruplar bu polimere daha gelişmiş termal kararlılıklar sunar. Şekil 4.5’ te de görüldüğü gibi %50 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklıklar için değerlendirdiğimizde, kopolimer bileşimi

içerisinde BzMA oranının artmasıyla, kopolimerlerin termal kararlılıklarının arttığı gözlemlendi.

Çalışmada üç farklı bileşimde sentezlenen kopolimerler içerisinde P(IBMA0.48-ko-BZMA) kopolimeri termal bozunma aktivasyon enerjisini incelemek için seçildi. Bu amaçla ortalama 5-8 mg arasındaki polimer numuneleri azot atmosferinde dört farklı ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Farklı ısıtma hızlarındaki (5, 10, 15, 20 °C /dk) bozunma eğrileri kullanılarak, Flynn-wall-ozawa (FWO) ve Kissenger-akahira-sunose (KAS) yöntemlerine göre polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla belirli yüzde oranında dönüşümler (α) için FWO yöntemine göre $1000/T'$ ye karşılık $\log \beta$ değerleri grafiğe aktarıldı [20, 21]. KAS yöntemi için ise $1000/T'$ ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ değerleri ile grafik çizildi [22]. Grafiklerden elde edilen eğrilerin eğimlerinden yararlanarak FWO yöntemi için denklem (1.1)' e göre hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değeri 144.65 kJ/mol olarak bulunurken KAS yöntemi için denklem (1.2)' ye göre hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değeri 142.10 kJ/mol olarak bulundu.

P(IBMA0.48-ko-BZMA) polimerinden kütlece %1, %5 ve %10 olmak üzere üç farklı oranda nano ZnO içeren kompozitleri çözeltide birleştirme yöntemi ile üretildi. Kullanılan nano ZnO ticari olarak temin edildi. Üretilen kompozitlerin yapısal analizi FT-IR spektroskopisi ile belirlendi. FT-IR spektrumları değerlendirildiğinde, P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimerini karakterize eden pikler gözlemlenirken, ZnO' nun polimere eklenmesi sonucu bu piklerde küçük oranlarda kaymalar gözlemlendi.

P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO kompozitlerinin TGA-DTA ikili sisteminden elde edilen verilerden yararlanılarak kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve termal kararlılıkları değerlendirildi. P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimerin yumuşama sıcaklığı 127.6 °C iken kütlece %1, %5, %10 nano ZnO eklenen kompozitlerinin yumuşama sıcaklıkları sırasıyla 121.8 °C, 122.6 °C, 122.7 °C olarak tespit edildi. Saf kopolimerin yumuşama sıcaklığının kompozitlerin yumuşama sıcaklıklarından daha yüksek olduğu belirlendi. Bu durum saf polimere nano ZnO' in eklenmesinin, polimerin serbest hacmini arttırdığını ve kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğünü göstermektedir.

P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO kompozitlerinin termal bozunma termogramları değerlendirildi. P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı 270 °C; %1, %5, %10 oranlarında nano ZnO içeren kompozitlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 250, 249, 248 °C olarak ölçülmüştür. Buna göre polimere nano ZnO

eklenmesiyle başlangıç bozulma sıcaklığının azaldığı görüldü. Kompozit malzemelerin termal kararlılığını değerlendirmek için %50 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklık değerleri göz önünde bulundurulduğunda kopolimerde bu değer 323 °C iken; %1, %5 ve %10 oranında nano ZnO ile takviye edilen kompozitlerde sırasıyla 319 °C, 338 °C ve 362 °C olarak ölçülmüştür. Kopolimer içerisine katılan nano ZnO'nun, kompozitlerin termal kararlılığını %50 ve üstündeki ağırlık kayıpları için arttırdığı söylenebilir.

Sentezlenen P(IBMA0.48-ko-BzMA)/ZnO %10 kompozitinin termal bozunma kinetikleri P(IBMA0.48-ko-BzMA) kopolimerinde olduğu gibi FWO ve KAS yöntemlerine göre incelendi. Kopolimer ve nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki bozunma sıcaklıkları artan ısıtma hızıyla birlikte arttı. Düşük ısıtma hızlarında, sistemin termal enerjisinde büyük bir artış olur ve nanokompozitin sıcaklığının fırının sıcaklığı ile dengelenmesi uzun zaman alır. Aynı zamanda ve aynı sıcaklık bölgesinde daha yüksek bir ısıtma hızında reaksiyon süresi daha kısadır, bu nedenle numunenin bozunması için gereken sıcaklık daha yüksektir. Bu da, Şekil 4.9 ve 4.12' de görüldüğü gibi maksimum hız eğrisinin veya termogramın sağa kaymasına neden olur. Şekil 4.12' deki farklı ısıtma hızlarından elde edilen eğrilerin eğiminden ortalama aktivasyon enerjileri FWO [20, 21] ve KAS [22] yöntemine göre sırasıyla 221.45 kJ/mol ve 222.68 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu durumda, kompozitlerin ortalama aktivasyon enerjisi saf kopolimerden daha yüksek bulundu.

Bu çalışmada sentezlenen kopolimer ve üç farklı bileşimde üretilen kompozitlerin dielektrik sabitleri (ϵ') ve dielektrik kayıp faktörleri (ϵ'') oda sıcaklığında frekansa bağlı olarak incelendi ve saf kopolimerle kompozitlerinin incelenen özellikleri karşılaştırmalı olarak grafiğe geçirildi. Şekil 4.16 incelendiğinde 2 kHz'de saf kopolimerin dielektrik sabiti 11.76 bulunurken, ağırlıkça %1, %5 ve %10 ZnO katkılı kompozitler için bu değer sırasıyla 14.24, 19.84 ve 25.62 olarak bulundu. Şekil 4.17 incelendiğinde 2 kHz'de saf kopolimerin dielektrik kayıp faktörü 1.43 bulunurken, ağırlıkça %1, %5 ve %10 ZnO katkılı kompozitler için bu değer sırasıyla 1.78, 2.71 ve 3.51 olarak bulundu. Şekil 4.16 ve 4.17 incelendiğinde hem kopolimerin hem de kompozitlerin dielektrik sabitleri ve dielektrik kayıp faktörlerinin frekans arttıkça azaldığı ve yüksek frekanslarda hemen hemen sabit kaldığı görüldü. Bu durum arayüz polarizasyonunun düşük frekans değerlerinde daha etkin olmasıyla açıklanabilir [42].

KAYNAKÇA

- [1] Al Maadeed, M. A. A., Ponnamm, D., & El-Samak, A. A. (2020). "Polymers to improve the world and lifestyle: physical, mechanical, and chemical needs". In *Polymer Science and Innovative Applications* (pp. 1-20). Elsevier.
- [2] Pecht, M., Agarwal, R., McCluskey, F. P., Dishongh, T. J., Javadpour, S., & Mahajan, R. (2017). *Electronic packaging materials and their properties*. CRC Press.
- [3] Parangusan, H., Ponnamm, D., & Al-Maadeed, M. A. (2018). "Stretchable electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO nanofibers as piezoelectric nanogenerators". *Scientific Reports*, 8(1), 754.
- [4] Ponnamm, D., & Al-Maadeed, M. A. (2019). "Influence of BaTiO₃/white graphene filler synergy on the energy harvesting performance of a piezoelectric polymer nanocomposite". *Sustainable Energy & Fuels*, 3(3), 774–785.
- [5] Vadivelu, M. A., Kumar, C. R., & Joshi, G. M. (2016). "Polymer composites for thermal management: A review". *Composite Interfaces*, 23(9), 847–872.
- [6] Williams, G., & Begum, S. (2017). "Polymers, dielectric properties of". *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier.
- [7] İyibakanlar, G., & Oktay, A. (2007). "Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi". *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 3(1), 11–19.
- [8] Saçak, M. (2005). *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitapevi.
- [9] Basan, S. (2001). *Polimer Kimyası* (No. 88). Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları.
- [10] Evren, E., Özdemir, H., Güzel, L., & Ataman, M. İ. (2020). *Polimer kimyası [Ders materyali]*. Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Kimya Teknolojisi Alanı.
- [11] Ebewe, R. O. (2000). *Polymer science and technology*. CRC press.
- [12] Hasirci, V., Huri, P. Y., Tanir, T. E., Eke, G., & Hasirci, N. (2017). "1.22 Polymer fundamentals: Polymer synthesis". In *Comprehensive biomaterials II* (pp. 478–506).
- [13] Saçak, M. (1998). *Polimer kimyasına giriş* (Cilt 50, ss. 6-50). A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
- [14] Callister, W. D. (2007). *Materials science and engineering: An introduction* (7th ed., pp. 600–606). New York: John Wiley & Sons, Inc.

- [15] Haider, S. (2020). "Metal oxide–polymer composites". In *Comprehensive Composite Materials II* (pp. 105–123).
- [16] Biglari, N., & Nazarzadeh Zare, E. (2024). "Conjugated polymer-based composite scaffolds for tissue engineering and regenerative medicine". *Alexandria Engineering Journal*, 87, 277–299.
- [17] Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). In J. D. Menczel & R. B. Prime (Eds.), *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications* (pp. 241–317). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [18] Tesoro, G. C. (1984). Textbook of polymer science (3rd ed.). Fred W. Billmeyer, Jr. Wiley-Interscience. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 22, 242–250.
- [19] Mendez-Vilas, A., & Solano-Marti, A. (Eds.). (2016). Polymer characterization (II). In *Polymer science: Research advances, practical applications and educational aspects* (pp. 397–403).
- [20] Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1967). "Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 5, 191-196.
- [21] Ozawa, T. (1986). "Applicability of Friedman plot". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 31(3), 547-551.
- [22] Kissinger, H. E. (1957). "Reaction kinetics in differential thermal analysis". *Analytical chemistry*, 29(11), 1702-1706.
- [23] Billah, S. M. R. (2018). "Dielectric polymers". In *Functional Polymers* (pp. 1–49).
- [24] Kösem, G. (2016). Farklı oksit-polimer kompozitlerin yapısal ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi (Yüksek lisans tezi). Marmara Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı.
- [25] Gupta, K., Jana, P., & Meikap, A. (2010). "Optical & electrical transport properties of polyaniline–silver nano composite". *Synthetic Metals*, 160, 1566–1573.
- [26] Muthusamy, T., Arumugam, P., Boreddy, S. R., & Kathavarayan, S. (2007). "Synthesis, characterization, and properties of photoresponsive polymers comprising photocrosslinkable pendant chalcone moieties". *Polymer International*, 56, 104–111.
- [27] Biryan, F. (2013). Hidroksil yan gruplu bazı metakrilat polimerlerin sentezi, termal ve dielektriksel özelliklerin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

- [28] Ponnammam, D., Cabibihan, J.-J., Rajan, M., Pethaiah, S. S., Deshmukh, K., Gogoi, J. P., & Cheng, C. (2019). "Synthesis, optimization and applications of ZnO/polymer nanocomposites". *Materials Science and Engineering: C*, 98, 924–935.
- [29] Doğan, F., Kaya, İ., & Yürekli, M. (2007). "Kinetic of thermal degradation of poly(isobornyl methacrylate)". *Catalysis Letters*, 114(1-2), 49–54.
- [30] Hajiali, F., Métafiot, A., Benitez-Ek, L., Alloune, L., & Marić, M. (2018). "Nitroxide mediated polymerization of sustainably sourced isobornyl methacrylate and tridecyl methacrylate with acrylonitrile co-monomer". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 56, 2422–2436.
- [31] Akman, F. (2016). "Experimental and theoretical investigation of molecular structure, vibrational analysis, chemical reactivity, electrostatic potential of benzyl methacrylate monomer and homopolymer". *Canadian Journal of Physics*, 94(9), 853–860.
- [32] Kokkorogianni, O., Kontoes-Georgoudakis, P., Athanasopoulou, M., Polizos, N., & Pitsikalis, M. (2021). "Statistical copolymers of N-vinylpyrrolidone and isobornyl methacrylate via free radical and RAFT polymerization: Monomer reactivity ratios, thermal properties, and kinetics of thermal decomposition". *Polymers*, 13(5), 778.
- [33] Doğan, F., Kaya, İ., & Yürekli, M. (2007). "Kinetics of thermal degradation of poly(isobornyl methacrylate)". *Catalysis Letters*, 114(1-2), 49–54.
- [34] Worzakowska, M. (2023). "A schematic representation of pyrolysis and oxidative decomposition paths of more environmentally friendly, high chemical and solvent resistant poly(geranyl methacrylate)-co-poly(benzyl methacrylate) copolymers studied by the TG/FTIR/QMS". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 173, 106098.
- [35] Cebe, T., & Barım, G. (2024). "Effect of graphite on thermal degradation kinetics of poly(benzyl methacrylate-co-styrene)". *Journal of Materials Electronics and Devices*, 5, 41–48.
- [36] Barım, E. (2022). "Synthesis, Characterization, Optical and Thermal Properties of P(NVC-co-BZMA) Copolymer and Its ZnO Composites". *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 9(4), 526-536.
- [37] Khan, M., Chen, M., Wei, C., Tao, J., Huang, N., Qi, Z., & Li, L. (2014). "Synthesis at the nanoscale of ZnO into poly (methyl methacrylate) and its characterization". *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 117, 1085–1093.

- [38] Liu, P., & Su, Z. (2006). "Preparation and characterization of PMMA/ZnO nanocomposites via in-situ polymerization method". *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 45(1), 131–138.
- [39] Ilangoan, P., Sakvai, M. S., & Kottur, A. B. (2017). "Synergistic effect of functionally active methacrylate polymer and ZnO nanoparticles on optical and dielectric properties". *Materials Chemistry and Physics*, 193, 203–211.
- [40] Naghibinasab, S., Farzi, G. A., & Tayebeel, R. (2014). "Effect of surface modification on dispersion of ZnO nanoparticles and synthesis of ZnO/PMMA nanocomposite". *Proceedings of the 1st National Conference of Chemical and Petrochemical*.
- [41] Tang, E., Cheng, G., Pang, X., Ma, X., & Xing, F. (2006). "Synthesis of nano-ZnO/poly(methyl methacrylate) composite microsphere through emulsion polymerization and its UV-shielding property". *Colloid and Polymer Science*, 284(4), 422–428.
- [42] Ningaraju, S., Vinayakaprasanna, N. H., Gnana Prakash, A. P., & Ravikumar, H. B. (2018). "Free volume dependence on electrical properties of Poly (styrene co-acrylonitrile)/Nickel oxide polymer nanocomposites". *Chemical Physics Letters*, 698, 24–35.