

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**N-VİNİL KARBAZOL VE BENZİL METAKRİLAT KOPOLİMERİNİN BAZI
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE GRAFİT VE MAX'IN ETKİSİ**

Emrah GÜNDOĞDU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Esra BARIM**

TUNCELİ – 2023

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

N-VİNİL KARBAZOL VE BENZİL METAKRİLAT KOPOLİMERİNİN BAZI
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE GRAFİT VE MAX'IN ETKİSİ

Emrah GÜNDOĞDU
200160005

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Esra BARIM

TUNCELİ – 2023

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**N-VİNİL KARBAZOL VE BENZİL METAKRİLAT KOPOLİMERİNİN BAZI
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE GRAFİT VE MAX'IN ETKİSİ**

Emrah GÜNDOĞDU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Bu tez 26 /12 / 2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Esra BARIM
(Munzur Üniversitesi)

Prof. Dr. Cumhur KIRILMIŞ
(Adıyaman Üniversitesi)

Prof. Dr. Ragıp ADIGÜZEL
(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

ÜYE

ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Doç. Dr. Murat KORUNUR
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı "Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu"ndaki hükümlere tabidir.

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 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.

Emrah GÜNDOĞDU

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Esra BARIM

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans eğitiminin her aşamasında en yoğun iş temposunun olduğu günlerde dahi benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, iyi niyetini ve hoşgörüsünü her zaman üzerimde hissettiğim danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Esra BARIM'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tez çalışması süresince, bazı analizlerimizi yapmak için cihazlarını kullanmamıza izin veren Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ hocamıza teşekkürlerimi sunarım.

Emrah GÜNDOĞDU
TUNCELİ-2023



İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VII
SEMBOLLER LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ	IX
ÖZET	X
ABSTARCT	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Monomer ve polimerler	2
1.2. Polimerlerin sınıflandırılması	3
1.3. Polimerlerin sentez yöntemleri	6
1.3.1. Zincir katılma polimerizasyonu	6
1.3.2. Serbest radikal polimerizasyonu	7
1.4. Polimerizasyon sistemlemleri.....	10
1.4.1. Yığın polimerizasyonu	10
1.4.2. Süspansiyon polimerizasyonu	10
1.4.3. Emülsiyon polimerizasyonu	10
1.4.4. Çözelti polimerizasyonu	11
1.4.5. Ara-yüzey polimerizasyonu.....	11
1.5. Polimerlerin termal özelliklerinin incelenmesi.....	11
1.5.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	12
1.5.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	12
1.6. Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi.....	13
1.7. Polimerlerin Elektriksel Özellikleri.....	14
1.7.1. Polimerlerin dielektrik özellikleri.....	14
1.8.1. Yarıiletken özellik	16
1.10. Kompozitler ve polimer kompozitler	17
1.11. N-Vinil Karbazol (NVC).....	17
1.12. Metakrilat Polimerleri.....	18
1.13. Grafit.....	18
1.14. MAX.....	19
1.15. NVC, BZMA, Grafit ve MAX ile ilgili çalışmalar.....	20
2. MATERYAL VE METOT	23
2.1. Kullanılan kimyasal maddeler	23
2.2. Kullanılan cihazlar.....	23
2.3. Yöntem	23
2.3.1. Benzil metakrilat monomerinin saflaştırılması.....	23
2.3.2. Poli (N-vinilkarbazol-ko-benzil metakrilat) P(NVC-ko-BZMA) polimerinin sentezi	24
2.3.3. P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafit/MAX kompozitlerinin sentezi.....	25
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
3.1. P(NVC-ko-BZMA) polimerinin karakterizasyonu.....	27
3.1.1. P(NVC-ko-BZMA) polimerinin ¹ H-NMR analizi.....	27
3.1.1.1. P(NVC-ko-BZMA) polimerinin ¹ H-NMR spektrumundan bileşiminin belirlenmesi	28

3.1.2. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin FT-IR analizi	28
3.1.3. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin SEM görüntüleri	29
3.1.4. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin DSC analizi	30
3.2. P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafıt ve P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafıt/MAX Kompozitlerinin Karakterizasyonu	30
3.2.1. P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafıt ve P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafıt/MAX kompozitlerinin FT-IR spektrumları	31
3.2.2. %90P(NVC-ko-BZMA)-%10GR ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR- %10MAX XRD analizleri	31
3.2.3. %90P(NVC-ko-BZMA)-%10GR ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR- %10MAX kompozitlerinin SEM görüntüleri	33
3.2.4. Kompozitlerin DSC Eğrileri	34
3.3. P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin termal analizleri	37
3.3.1. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin termal bozunma aktivasyon enerjisinin hesaplanması.....	38
3.3.2. %80 P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX Kompozitinin Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	40
3.4. P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin dielektrik ölçümleri.....	43
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
5.KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Monomer, polimer, mer	2
Şekil 1.2.	Kovalent bağ ile bağlanan monomer yapılarının bir polimeri oluşturması.....	2
Şekil 1.3.	Polimerlerin sınıflandırılması.....	3
Şekil 1.4.	Polimerlerin zincir yapısına göre gösterimi	5
Şekil 1.5.	a) rastgele dizilim gösteren kopolimer b) ardışık olarak dizilim gösteren kopolimer c) blok dizilim gösteren kopolimer d) aşırı kopolimer.....	6
Şekil 1.6.	Katılma polimerizasyonu için genel bir gösterim	7
Şekil 1.7.	Benzoil peroksitin radikal oluşturma reaksiyonu	7
Şekil 1.8.	Radikal katılma polimerizasyonuna ile stirenin polimerleşmesi	9
Şekil 1.9.	Yarıiletken bir malzemenin enerji-bant diyagramı şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.10.	NVC ve bazı türevleri	18
Şekil 1.11.	Grafitin kimyasal yapısı	19
Şekil 1.12.	MAX fazının yapısında bulunabilecek atomlar (M:geçiş metalleri, kırmızı; A: A grubu elementleri, mavi; X:C veya N dir.).....	20
Şekil 2.1.	P(NVC-ko-BZMA) polimerinin sentez şeması.....	25
Şekil 3.1.	P(NVC-ko-BZMA) polimerinin ¹ H-NMR Spektrumu	27
Şekil 3.2.	P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 3.3.	P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin SEM görüntüleri.....	29
Şekil 3.4.	P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerin DSC eğrisi	30
Şekil 3.5.	P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin FT-IR spektrumları.....	31
Şekil 3.6.	%90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR kompozitinin XRD spektrumu	32
Şekil 3.7.	%80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin XRD spektrumu	32
Şekil 3.8.	%90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR kompozitinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri	33
Şekil 3.9.	%80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	34
Şekil 3.10.	P(NVC0.53-ko-BZMA) kompozitlerin DSC eğrileri.....	36
Şekil 3.11.	P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin 10 °C /dak ile alınan TGA eğrileri	37
Şekil 3.12.	P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin farklı ısıtma hızlarında alınan TGA eğrileri	38
Şekil 3.13.	P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin FWO yöntemine göre termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği	39
Şekil 3.14.	P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin KAS yöntemine göre termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği	39
Şekil 3.15.	P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği ...	40
Şekil 3.16.	%80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin farklı ısıtma hızlarında TGA eğrileri	41
Şekil 3.17.	%80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin FWO grafiği	42
Şekil 3.18.	%80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin KAS grafiği	42
Şekil 3.19.	%80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği	43
Şekil 3.20.	P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği.....	44

Şekil 3.21.	P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.....	44
Şekil 3.22.	P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin AC iletkenliğinin frekansla değişim grafiği.....	45
Şekil 3.23.	%90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR ve %80 P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitlerinin akım-voltaj Grafiği	46
Şekil 4.1.	Örneklerin 20 µm de SEM görüntüleri a) Kopolimer b) %90 P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR c) %80 P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX.....	47



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Kompozitlerde kullanılan ağırlıkça (%) P(NVC0.53-ko-BZMA)/GR/MAX miktarları.....	26
Tablo 3.1. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimeri ve kompozitlerinin Tg değerleri	36
Tablo 3.2. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimeri ve kompozitlerinin 10 °C/dak ısıtma hızı ile termal verileri.....	37
Tablo 3.3. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin FWO ve KAS yöntemlerine göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerleri	40
Tablo 3.4. %80 P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin FWO ve KAS yöntemlerine göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerleri .	42
Tablo 3.5. P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin 25 °C de 1 kHz deki dielektrik özellikleri	46



SEMBOLLER LİSTESİ

σ_{ac}	: İletkenlik
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
a	: Dönüşüm
AC	: Alternatif akım
C	: Karbon
cm	: Santimetre
d	: Numune kalınlığı
DC	: Doğru akım
E_a	: Aktivasyon enerjisi
E_v	: Değerlik (valans) bandı
GPa	: Cıga paskal
H	: Hidrojen
Hz	: Herz
J	: Joule
K	: Kelvin
kHz	: Kiloherz
Kj	: Kilojoule
M_a	: Doymamış uç grup
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
Mpa	: Megapaskal
O	: Oksijen
R	: İdeal gaz sabiti
R\cdot	: Radikal
S	: Simens
T	: Sıcaklık
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
β	: Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C dak}^{-1}$)
Ω	: Ohm
ϵ''	: Dielektrik kayıp faktörü
ϵ'	: Dielektrik sabiti

KISALTMALAR LİSTESİ

¹H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans
ABS	: Akrilonitril-butadien-stiren
AIBN	: Azobisisobütironitril
BPO	: Benzoil peroksit
BZMA	: Benzil metakrilat
CSP	: Yeni nesil konsantre güneş pili
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EP	:Epoksi
FT-IR	: Fourier transformer infrared spektrofotometre
FWO	: Flynn–Wall–Ozawa
GR	: Grafit
HCl	: Hidroklorik asit
HF	: Hidroflorik asit
KAS	: Kissinger–Akahira–Sunose
MAX fazı	: Ti ₃ AlC ₂
NVK(NVC)	: N-vinil karbazol
SBR	: Stiren-butadien kaaçuğu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TNF	: 2,4,7-trinitro-9- floren

ÖZET

Bu tez çalışmasında öncelikle N-vinil karbazol (NVC) ve benzil metakrilat (BZMA) monomerleri ile serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak P(NVC-ko-BZMA) kopolimeri sentezlendi. Polimerizasyon işlemi 70 °C de 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde yapıldı ve başlatıcı olarak Azobisisobütironitril (AIBN) kullanıldı. Elde edilen kopolimerlerin yapısal analizi, FT-IR, ¹H-NMR ile yapıldı, yüzey morfolojisi SEM görüntüleri ile incelendi. Kopolimerin bileşimi ¹H-NMR spektrumundan hesaplandı. Kopolimer içerisinde %53 oranında NVC ve %47 oranında BZMA birimleri olduğu belirlendi. Kopolimer, P(NVC0.53-ko-BZMA) olarak adlandırıldı. DSC ile camsı geçiş sıcaklığı (T_g) belirlendi. Kopolimerin, grafit (GR) ve MAX fazı (Ti₃AlC₂) ile dört farklı oranda kompozitleri hazırlandı. Kompozitlerin de FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri incelendi. DSC cihazı ile camsı geçiş sıcaklıkları belirlendi ve kopolimere yapılan katkılama ile T_g değerlerinin arttığı görüldü. Kopolimer ve kompozitlerin TGA termogramları kullanılarak termal kararlılıkları incelendi. P(NVC0.53-ko-BZMA) kopolimeri ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin termal bozunma kinetikleri incelenerek ortalama aktivasyon enerjileri (Flynn–Wall–Ozawa) FWO ve (Kissinger–Akahira–Sunose) KAS yöntemleri kullanılarak belirlendi. P(NVC0.53-ko-BZMA) kopolimeri için FWO ve KAS yöntemine göre ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla 178.3 ve 176.6 kJ/mol olarak bulundu. %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin ise FWO ve KAS yöntemine göre ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla 158.2 ve 155.5 kJ/mol olarak hesaplandı. Hem kopolimerin hem de kompozitlerin dielektrik özellikleri incelendi. 1 kHz de kopolimerin dielektrik sabiti 2.22 iken %10GR katkılı kompozitin 12.31 olarak bulundu. Kopolimere %10GR ve %10GR-%10MAX katkılanması ile yapılan kompozitlerin yarı iletken olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: N-vinil karbazol, Benzil metakrilat, Grafit, MAX, Kompozit, Aktivasyon Enerjisi, Dielektrik

ABSTARCT

Effect of Graphite and MAX on Some Properties of N-Vinyl Carbazole and Benzyl Methacrylate Copolymer

In this thesis, P(NVC-co-BZMA) copolymer was synthesized by using free radical polymerization method with N-vinyl carbazole (NVC) and benzyl methacrylate (BZMA) monomers. The polymerization process was carried out at 70 °C in 1,4-dioxane solvent and Azobisisobutyronitrile (AIBN) was used as initiator. Structural analysis of the obtained copolymers was performed by FT-IR, ¹H-NMR and surface morphology was examined by SEM images. The composition of the copolymer was calculated from the ¹H-NMR spectrum. It was determined that 53% NVC and 47% BZMA units were present in the copolymer. The copolymer was named as P(NVC0.53-co-BZMA). The glass transition temperature (T_g) was determined by DSC. Composites of the copolymer with graphite (GR) and MAX phase (Ti₃AlC₂) were prepared in four different ratios. FT-IR spectra and SEM images of the composites were also analyzed. Glass transition temperatures were determined by DSC and it was observed that T_g values increased with the doping of the copolymer. The thermal stability of the copolymer and composites were investigated using TGA thermograms. The thermal degradation kinetics of P(NVC0.53-co-BZMA) copolymer and 80%P(NVC0.53-co-BZMA)-10%GR-10%MAX composite were investigated and the average activation energies were determined using (Flynn-Wall-Ozawa) FWO and (Kissinger-Akahira-Sunose) KAS methods. The average activation energies of P(NVC0.53-co-BZMA) copolymer were found to be 178.3 and 176.6 kJ/mol according to FWO and KAS methods, respectively. The average activation energies of 80%P(NVC0.53-co-BZMA)-10%GR-10%MAX composite were calculated as 158.2 and 155.5 kJ/mol according to FWO and KAS methods, respectively. The dielectric properties of both copolymer and composites were investigated. At 1 kHz, the dielectric constant of the copolymer was found to be 2.22 while that of the 10%GR doped composite was 12.31. The composites made with 10%GR and 10%GR-10%MAX doping of the copolymer were found to be semiconductors.

Keywords: N-vinylcarbazole, Benzylmethacrylate, Graphite, MAX, Composite, Activation Energy, Dielectric

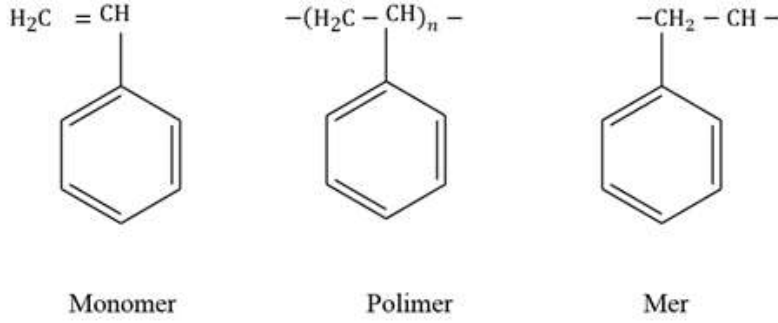
1. GİRİŞ

Modern dünyamızın moleküler mimarları olan polimerler, günlük hayatımızın dokusuna kusursuz bir şekilde dokunmuşlardır. Bu dokunuş ilk çağlarda pamuk, ipek yün gibi yapısında polimer barındıran doğal liflerin kullanılması ile başlamıştır (Seymour, 2012) İlerleyen zamanlarda artan nüfus yoğunluğu ve ortaya çıkan yeni ihtiyaçlar doğal polimerlerin araştırılmasına olanak sağlamış ve yarı sentetik-sentetik polimerlerin üretilmesine sebep olmuştur. Gerek var olan polimerlere yapılan modifiyeler gerekse tamamen yeni sentezlenen polimerlerin ortak amaçları, malzeme bilimine daha nitelikli ürünler sunmak, endüstri ve teknoloji alanında ilerlemeyi sağlamak ve nihayetinde insanlığa hizmet edecek materyallerin konforunu arttırmak olmuştur. Sonuç olarak polimerler, sahip oldukları iyi özelliklerden dolayı, yiyeceklerimizi koruyan plastik ambalajlardan giysilerimizi oluşturan sentetik elyaflara kadar, evlerimizin inşasında kullanılan malzemelerden sağlık ve kozmetik sektöründe kullanılan malzemelere kadar bir çok alanda kullanılmış ve yaşam kalitemizi büyük ölçüde etkilemiştir (Pious ve Thomas, 2016). Bundan dolayıdır ki, 19. yüzyılın ortalarında nitroselülozun keşfiyle başlayan plastik endüstrisi günümüze kadar hala devam etmektedir. Malzeme biliminin temel taşlarından biri olan polimerler, hayatımızın her alanına dokunan yenilikler sunmaktadır.

Malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, polimerlerin farklı polimerlerle yada organik-inorganik temelli malzemelerle kullanımı, kompozit çalışmalarını ortaya çıkarmıştır. Kompozit malzemelerin sergiledikleri termal dayanım, iletkenlik gibi özellikleri bu malzemelerin teknolojik araştırmalarda ön saflarda yer almasını ve yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesine katkıda bulunmasını sağlamıştır. Örneğin; polimerlerin karbon nanotüp gibi malzemelerle kompozitleri, havacılık, otomotiv mühendisliği ve ötesindeki uygulamalarla en ileri teknolojilerin üretilmesine yol açmıştır. Sonuç olarak; her gün kullandığımız ürünlerden, teknolojinin kritik alanlarındaki gelişmelere kadar polimerler ve kompozitleri, ilerlemenin sessiz mimarlarıdır. Gelişen teknolojik şartlara uyum sağlamak için, birçok endüstri dalına dolayısıyla hayatımıza katkı sunacak yeni özellikler sergileyen ya da var olan özellikleri geliştiren bu malzemelere olan ihtiyacımız her zaman olacaktır.

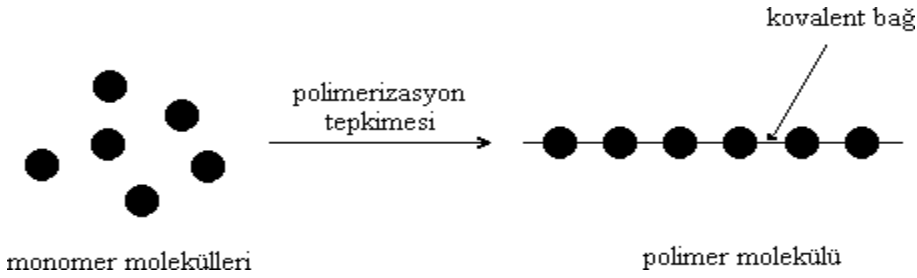
1.1. Monomer ve polimerler

Polimerler, küçük molekül ağırlıklı monomer adı verilen yapılardan yola çıkılarak elde edilen büyük molekül ağırlığına sahip, uzun zincirli moleküllerdir. Bu zincir içerisinde yinelenen birimlerden herbirine mer denir.



Şekil 1.1. Monomer, polimer, mer

Tekrar eden mer birimleri birbirlerine kovalent bağlarla bağlanırlar. Bu bağlanmalar neticesinde oluşan polimer zincirleri ile polimer elde edilir.

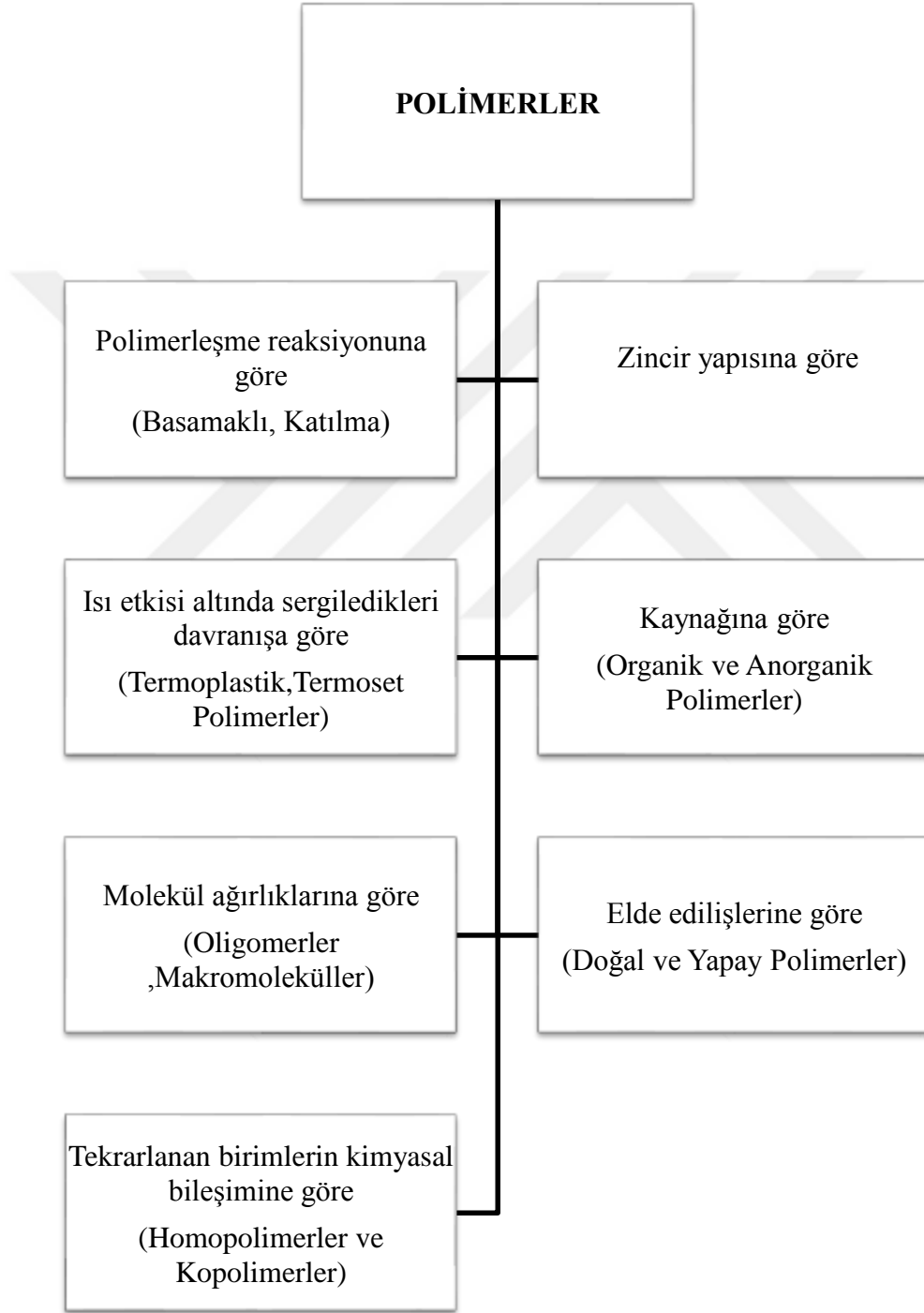


Şekil 1.2. Kovalent bağ ile bağlanan monomer yapılarının bir polimeri oluşturması

En az iki mer in bir araya gelmesiyle oluşan polimer zincirlerindeki mer sayısı sonsuza kadar gidebilmektedir. Mer ler polimerin karakteristik yapısını tayin eder. Polimerlerin popüler bir sınıf olmasını sağlayan muhtemel özellikleri arasında; yüksek mukavemete sahip olmaları, mekanik dayanımları, kolay şekillendirilmeleri, hafif, dekoratif, ucuz ve kimyasal açıdan inert olmaları sayılabilir (Köroğlu, 2006).

1.2. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerleri farklı başlıklar altında sınıflandırmak mümkündür. Bazı özelliklerine göre polimerler için yapılan sınıflandırma aşağıda verimiştir.



Şekil 1.3. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler, molekül kütleleri dikkate alınarak; oligomerler, makromoleküller ve jel polimerler olarak sınıflandırılabilir. Oligomerler, az sayıda tekrar eden birim içeren yapılardır. Eğer molekülde polimerleşme derecesi yüksek olursa bu yapılar makromoleküller olarak adlandırılırlar.

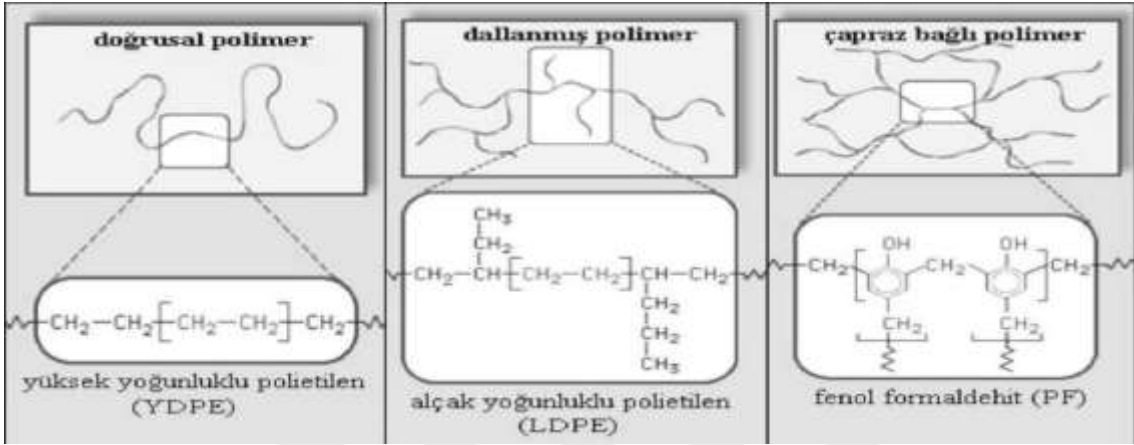
Polimerler, kaynakları dikkate alınarak elde edilişlerine göre sentetik, yarı sentetik ve doğal polimerler olarak sınıflandırılabilirler. Doğal polimerler organik kaynaklardan elde edilen polimerlerdir. Bir protein olan kollojen ve bir karbonhidrat olan nişasta doğal polimerlerdir. Kimyasal işlemlerle tasarlanarak laboratuvar koşullarında üretilen polimerler ise sentetik polimerlerdir. Naylon ve polietilen sentetik polimerler için birer örnektir. Yarı sentetik polimerler, doğal polimerlerden elde edilen kimyasal modifikasyonlu polimerlerdir. Bu polimerler doğal polimerlerin sürdürülebilirliğini sağladığı gibi, sentetik polimerlerin çok yönlü özelliklerini de barındırabilirler. Suni ipek ve selüloz asetat bu polimerlere örnek verilebilir.

Polimerleri kaynağına göre organik ve inorganik polimerler şeklinde inceleyebiliriz. Organik polimerlerin yapısında karbon, hidrojen ve diğer organik elementler vardır. Bu polimerlerin ana zincirinde, tekrar eden birimlerde karbon-karbon bağları mevcuttur. Polietilen ve polivinil klorür bu sınıfa örnek verilebilir. İnorganik polimerlerin ise tekrar eden birimlerinde sülfür, silisyum, oksijen, fosfor, selenyum gibi elementler vardır. Silikon ve polifosfazenler inorganik polimer grubuna verilebilecek örneklerdir (Basan, 2001).

Tekrarlanan birimlerin düzenini gösteren zincir yapısına göre yapılan sınıflandırmada polimerler basit bir şekilde; lineer yani düz zincir yapısına sahip polimerler, dallanmış yapıya sahip polimerler ve ağ yapılı (çapraz bağlı) polimerler şeklinde sınıflandırılabilirler. Doğrusal polimerler, her bir mer biriminin uçtan uca doğrusal bir şekilde bağlandığı basit, dallanmamış bir zincir yapısına sahiptir. Polipropilen düz zincirli polimerlere verilebilecek klasik bir örnektir. Dallanmış yapıya sahip polimerler ise ana polimer zincirinden uzanan yan zincirlere veya dallara sahiptir. Düşük yoğunluklu polietilen bu yapıya verilebilecek örneklerden biridir. Bir zincirden fazla polimer zincirinin birbirine çapraz bağlanmalar ile bağlı bir yapı oluşturduğu polimer zincirleri, ağ yapılı polimer zincirleridir. Bu tarz yapıya sahip polimerlere, epoksi reçineler verilebilecek örnekler arasındadır.

Isı karşısında polimerin gösterdiği davranışa göre yapılan sınıflandırmada polimerler termoset ve termoplastik olmak üzere iki grupta incelenir. Termoplastik

polimerleri termoset polimerlerden ayıran nokta, kimyasal bir bozunmaya uğramadan, birçok kez eritilip yeniden şekillendirilebilmesidir. Polietilen ve polivinilklorür yaygın termoplastik polimerlerdir. Termoset polimerler ise geri dönüşü olmayan polimerlerdir. Fenolik reçineler ve melamin formaldehit örnek olarak verilebilmektedir (Boztuğ ve Basan, 2007).

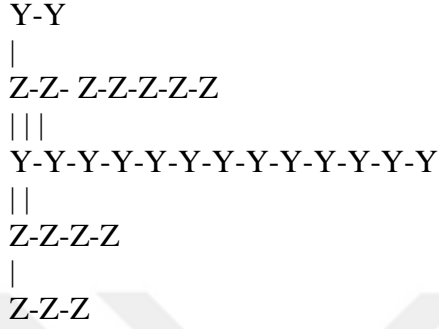


Şekil 1.4. Polimerlerin zincir yapısına göre gösterimi

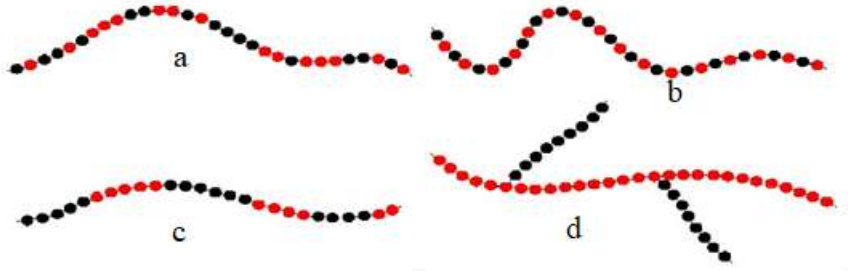
Tekrar eden birimlerin kimyasal yapısı dikkate alınarak yapılan sınıflandırmada ise, polimerler temelde; homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılır. Homopolimerler aynı tekrarlanan birimlerden veya monomerlerden oluşurlar. Yapıda her bir monomer birimi aynıdır. Kopolimerler ise aynı polimer zinciri içinde iki veya daha fazla farklı tipte tekrarlanan monomer birimlerinden oluşur. Stiren-butadien kauçuğu (SBR), akrilonitril-butadien-stiren (ABS) örnek olarak verilebilecek kopolimerler arasındadır. P(N-vinilkarbazol-ko-benzilmetakrilat) polimeri de bir kopolimerdir. Kopolimerler popüler bir sınıfı oluştururlar. Çünkü istenen özelliklere uygun polimer eldesi kopolimerleşme reaksiyonları sonucu elde edilen bu polimerlerle mümkün hale gelir. Kopolimerleşme reaksiyonları kolay gerçekleşen ve maliyeti az olan reaksiyonlardır (Bahattin B. 1994). Kopolimerler, yapılarında bulunan monomerlerin birbirlerine bağlanma şekillerine göre ayrıca sınıflandırılırlar.

Kopolimeri oluşturan tekrar eden birimler, yani monomerler Y ve Z ile gösterilecek olursa; Y ve Z monomerlerinin polimer zinciri içerisinde, dağınık bir şekilde dizilmesi ile rastgele dizilim gösteren polimerler (Y-Z-Y-Y-Y-Z-Z-Z-Y-Y); Y ve Z monomerlerinin

polimer zinciri içerisinde arkarakaya dizilmesi ile ardışık ilerleyen polimer zinciri (Y-Z-Y-Z-Y-Z-Y-Z-Y-Z), Y monomeri ile bağlanan bir blok ardında Z monomeri ile bağlı grubun oluşturduğu blok gelmesiyle oluşan polimer zinciri (Y-Y-Y-Y-Y-Z-Z-Z-Z-Z-Z) ile çeşitli şekillerdeki kopolimer elde edilebilir. Blok kopolimerleşmede yine aşağıda gösterildiği gibi dallanmanın olduğu farklı oluşumlar da mevcuttur.



Yukarıda bahsedilen kopolimerler ile ilgili görsel Şekil 1.5’de verilmiştir.



Şekil 1.5. a) rastgele dizilim gösteren kopolimer b) ardışık olarak dizilim gösteren kopolimer c) blok dizilim gösteren kopolimer d) aşırı kopolimer

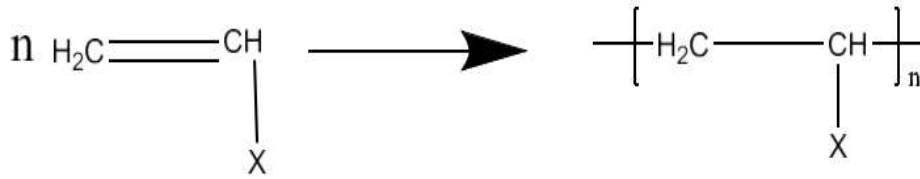
1.3. Polimerlerin sentez yöntemleri

Polimerler katılma (zincir katılma) ve basamaklı (kondenzasyon) reaksiyonları ile elde edilebilirler (Erol, 2002).

1.3.1. Zincir katılma polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde, monomerler teker teker ve hızlı bir şekilde aktif merkeze katılır ve bu şekilde polimeri meydana getiren zincir oluşur. Yapısında vinilik

grup barındıran bir monomer bu yöntemle polimerleştirilebilir. Polimerleşme reaksiyonu sırasında, ortamda hem fazlaca monomer hem de yüksek mol kütlesine sahip polimer bulunmaktadır ve devamlı dönüşüm vardır. Ancak bu durum polimerin molekül ağırlığını değiştirmemektedir. Bu polimerizasyon, serbest radikal polimerizasyonu, iyonik polimerizasyon ve kontrollü radikal polimerizasyonu olmak üzere 3 sınıfta incelenebilir (Erol, 2002).

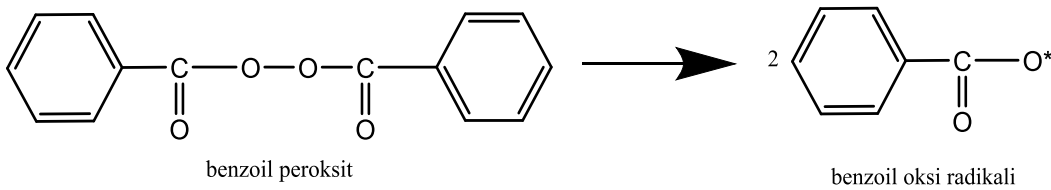


Şekil 1.6. Katılma polimerizasyonu için genel bir gösterim

1.3.2. Serbest radikal polimerizasyonu

Üç aşamada gerçekleşen bir polimerizasyondur. Polimerizasyon, bir radikal sayesinde yani üzerinde çiftleşmemiş elektron bulunduran (birden fazlada olabilir) atom veya atom grupları ile ilerler. Üç aşamada gerçekleşen bu polimerizasyonun ilk aşaması başlama basamağıdır. Daha sonrasında çoğalma ve sonlanma basamağı gelir (Fessenden ve Fessenden, 1992).

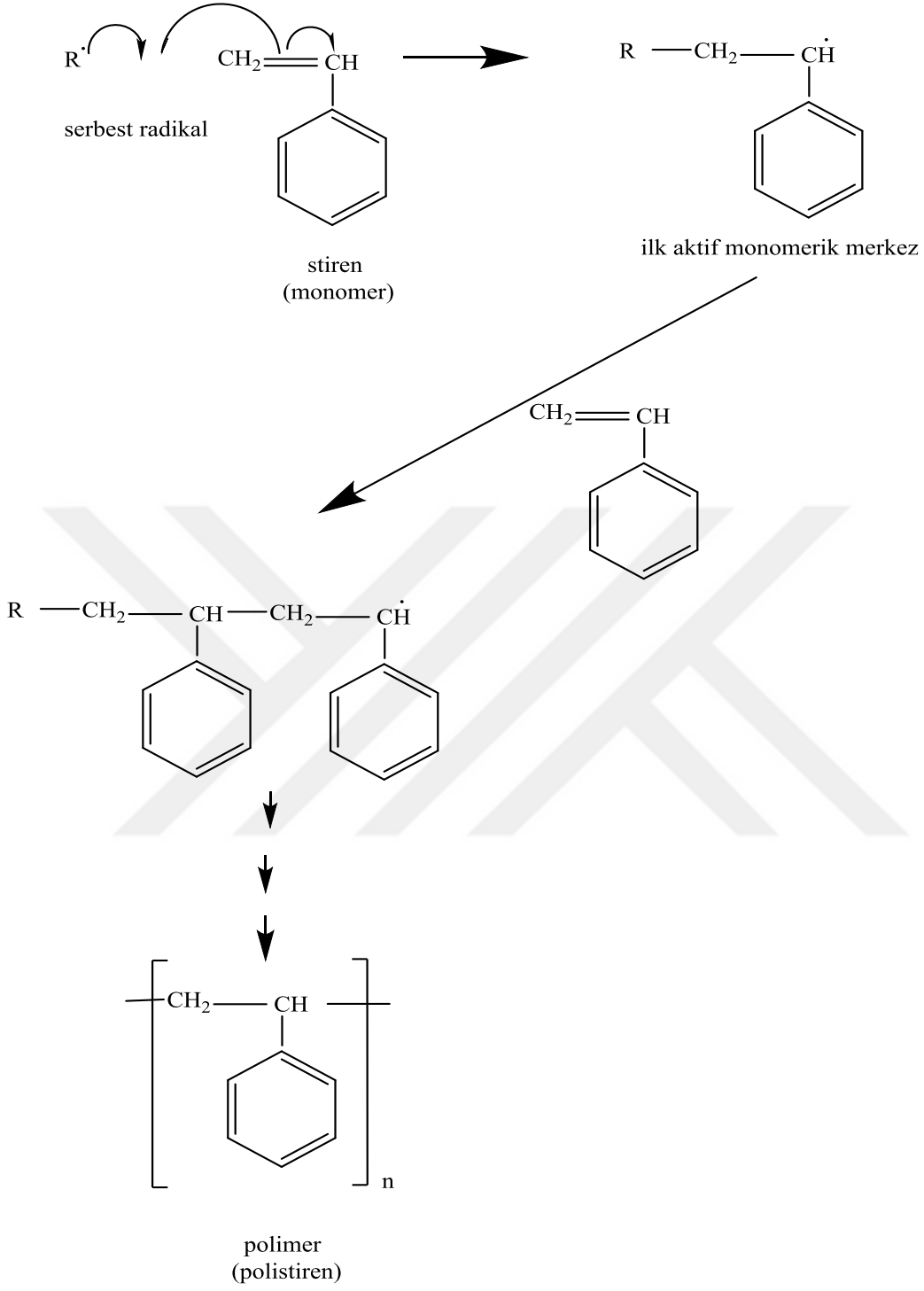
İlk aşama olan başlama basamağında, bir başlatıcı kullanarak polimerizasyon başlatılabilir. Bu başlatıcı belirlenirken monomerin yapısı dikkate alınır. Reaksiyon ortamında da radikal oluşturulabilir ancak bunun için Azobisisobütironitril (AIBN), benzoil peroksit (BPO) gibi belli bir sıcaklıkta bozulan ve radikal oluşturan bir organik bileşik gereklidir. Bu oluşum BPO için Şekil 1.7 de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Benzoil peroksitin radikal oluşturma reaksiyonu

Transfer ve sonlanmanın ihmal edildiği ve başlamanın hızlı olduğu bir polimerleşme reaksiyonunda, büyüyen zincirlerin sayısı sabit kalır (Davis ve ark 1997). Başlama basamağında yavaş olmayan, α -karbonunda hızlı başlatıcı olmasını sağlayan sübstitüentler barındıran alkil halojenürler tercih edilir (Demirelli ve ark., 2004).

Başlama aşamasından sonra ortamdaki radikal, monomerde bulunan π elektronlarının biriyle etkileşime girer. Böylece radikal monomere katılır ve monomerik aktif merkez oluşur. Bu aktifliğe sahip olan monomer bir başka monomere etki eder ve polimerleşme reaksiyonu bu şekilde sürer. Nihayetinde sonlanma reaksiyonları ile aktif merkez işlevini yitirir ve reaksiyon sonlanır. Ancak bazı maddeler ile sonlanmanın yapıldığına ait bilgiler literatürde vardır (El-hoshoudy, 2018). Şekil 1.8 de Stirene ait radikalik katılma polimerizasyonu için örnek verilmiştir.



Şekil 1.8. Radikalik katılma polimerizasyonu ile stirenin polimerleşmesi

1.4. Polimerizasyon sistemlemleri

Polimerleşme reaksiyonları laboratuvarında yapılabildiği gibi endüstriyel amaçlı farklı ortamlarda da gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirildiği ortamlara polimerizasyon sistemleri denir. Bir monomerden yola çıkarak polimer molekülü sentezlemek için blok (yığın), süspansiyon, emülsiyon, çözelti ve ara yüzey polimerizasyonları kullanılır (Sroog, 1991).

1.4.1. Yığın polimerizasyonu

Bu polimerizasyon sisteminde, başlatıcı içeren unsurlar ile monomer doğrudan etkileşime maruz bırakılır. Kolay uygulanabilen, maliyeti az, hızlı ve temiz polimer eldesi gibi avantajları olan bir polimerizasyon sistemidir. Ancak, polimerleşme reaksiyonu esnasında artan viskozite, karıştırma işlemini zorlaştırır. Ortamda sadece monomer ve yanında başlatıcı bulunur. Yüksek saflıkta polimer eldesi için uygun olsa da, başka bir maddenin ortama eklenme ihtimali zordur (Baysal, 1994).

1.4.2. Süspansiyon polimerizasyonu

Bu sistemde, sıklıkla çözücü amaçlı su kullanılır. Ama çoğu monomer suda çözünmez ve dolayısıyla su ile belirgin bir faz oluşturur. Bu nedenle süspansiyon polimerizasyonu sisteminde, çok iyi bir karıştırma işlemi uygulanarak faz oluşumunun önüne geçilmeli ve dağılma sağlanmalıdır. Ayrıca polimerizasyon ortamına stabilizatör adı verilen monomere ait damlaların birleşmesini önleyen kimyasallar katılır (Kazancı, 2010).

1.4.3. Emülsiyon polimerizasyonu

Bu polimerizasyon sistemi de su bulunan bir ortamda gerçekleştirilir ve en fazla radikal polimerizasyonunda kullanılır. Kullanılan başlatıcı suda çözünür ve radikali oluşturur. İyi bir polimerizasyon hızına sahip olan bu sistem ile büyük molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilir. Polimerizasyon süresince başlama aşaması ile büyüme ve sonlanma aşamaları gerçekleşir. Kullanılan emülsiyon yapıcı maddeler ile monomer(ler) ve polimer kararlı halde tutulur (Saçak, 2017).

1.4.4. Çözelti polimerizasyonu

Akrilonitril gibi monomerlerin polimerizasyonu yapılabilen bu sistemde, çözücü kullanılır. Kullanılacak çözücü seçimi önemlidir çünkü ortamda bulunan monomer ve başlatıcıyı ne kadar iyi çözerse ortam o kadar homojen olur. Sağladığı avantajlar arasında ısı aktarımı kolaylığı, viskozite düşüklüğü ve kolaylıkla ortam sıcaklığının ayarlanması sayılabilir. Ancak polimerizasyon yavaş gerçekleşir ki bunun sonucunda düşük molekül ağırlığına sahip polimer elde edilir (Altun, 2013).

1.4.5. Ara-yüzey polimerizasyonu

Polimerizasyon, iki faz içeren ara yüzeylere uygulanır ve iletken polimer elde edilir. Fazlar ara yüzey üzerinden etkileşime geçerler. Polimer ara yüzeyde oluşur ancak ortamdaki uzaklaştırdıkça polimerizasyon devam eder. Karıştırma işlemi yapılmaması gereken bir sistemdir (Genies ve ark., 1990).

1.5. Polimerlerin termal özelliklerinin incelenmesi

Amorf polimerler, ısı etkisi ile Tg olarak ifade edilen camsı geçiş sıcaklıklarında yumuşar ve kauçuk benzeri bir hal alır. Eğer polimer, bu sıcaklığın üzerindeki bir sıcaklığa maruz kalırsa kauçuğumsu halden zıncık haline geçer. Bu durumlarda bir erime noktasından bahsedilemez.

Yarı kristal polimerler, Tg değerlerinin üstünde bir sıcaklıkta yumuşak bir hal alırlar. Amorf polimer gibi özellikler göstermezler. Erime sıcaklıklarına ulaştıklarında eriyerek sıvı bir hal alırlar ancak bu hal akışkan bir sıvı gibi değildir.

Tamamen kristal olan polimer ise belirgin bir erime sıcaklığında erirler. Bu polimerlerde Tg gözlenmez.

Isıl geçiş esnasında polimerlerde bir takım özellikler değişmektedir. Bu özellikleri belirleme, polimerlerin uygulama alanları içinde çok önemlidir. Polimerlerin termal analizleri için “Termogravimetrik Analiz (TGA)”, “Diferansiyel Termal Analiz (DTA)” ve “Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)” yöntemleri kullanılmaktadır.

1.5.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

İncelenecek madde ve referans maddeye ait olan bir çift kalorimetreden oluşur. DSC, ısıtma işlemine tabi tutulan incelenecek olan madde ile referans madde arasındaki sıcaklık değişimini yok etmek amacıyla gereken ısının sıcaklığa ya da zamana karşı grafiğidir. DSC ile artan ya da azalan bir sıcaklık ortamında, incelenecek madde de oluşan ısı enerjisi alımını belirlemek amacıyla kullanılan bir cihazdır. Polimer yapılarının termal özelliklerini değerlendirmek maksadıyla da sıklıkla kullanılır. Bir malzemenin DSC termogramı alınırken hem malzemeye hem de referans maddeye verilen enerji ile hem malzemenin hem de referans maddenin sıcaklıkları aynı oranda yükselir. Böylece iki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark ile malzemedeki enerji değişim hızını zamanın fonksiyonu olarak kayda alır. Bu yöntem ile fazın değişimi esnasında yayılan ya da emilen ısı miktarı belirlenebilir (Yildiz ve ark., 1993).

1.5.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Bir maddenin ağırlığında meydana gelen değişimi sıcaklık ya da zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçen yöntemdir. Kontrol edilebilen bir ortamda numunenin sıcaklığı değiştirilerek ağırlığında meydana gelen değişimlerin ölçülmesine termogravimetri denilmektedir. Polimerlerin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla sıklıkla kullanılan bir yöntem olup, TGA eğrilerinden polimerler ile ilgili başlangıç bozunma sıcaklığı, % 50 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık belirlenebilmektedir. Aynı zamanda termal bozunma tepkimesi derecesi ve aktivasyon enerjisi hesabı da bu yöntemden elde edilen veriler ile yapılabilmektedir (Ehrenstein ve ark., 2004; Kurt, 2017).

Polimerlerin her birinin kendine ait karakteristik parçalanması olmasından dolayı TGA termogramları ile polimer örneklerinin tanınmasında mümkündür (Choa ve ark., 1998). TGA analizi yapılırken, ölçüm alınacak numunenin miktarını tam olarak belirlemek çok önemlidir. Ölçüm için yeteri miktarda numune kullanılması, düzgün termogramların elde edilmesini, ısıtma işlemi sonrası kalacak atık miktarının doğru olarak belirlenmesini ve dolayısıyla iyi bir termal karakterizasyon yapılmasını sağlar (Skoog ve ark.,1992). Cihazın fırın bölümüne bırakılan numune cihaza bağlı inert gaz ortamında belirlenen sıcaklık değerine kadar ısıtılır ve bu sırada sıcaklık artışıyla numunede meydana gelen

kütle kaybı cihaz tarafından kaydedilir. Kaydedilen verilerden elde edilen TGA termogramları ile numune için termal karakterizasyon yapılır.

1.6. Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Polimerlerin termal bozunma kinetik verileri, polimerin bozunma sürecini anlamamıza yarayan önemli bir parametredir. Termogravimetrik analiz de (TGA), polimerin termal bozunma kinetiğini araştırmak için kullanılan en yaygın analitik yöntemlerden biridir ve polimerlerin termal bozunma verilerini değerlendirerek aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasını sağlar. Kinetik çalışmaların tümü, izotermal hız dönüşümü $d\alpha/dt$ 'nin, sıcaklığa bağlı bir hız sabiti olan $k(T)$ 'nin ve sıcaklıktan bağımsız dönüşümün bir fonksiyonu olan $f(\alpha)$ 'nin doğrusal bir fonksiyonu olduğu varsayımına dayanmaktadır. Yani:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$

Aktivasyon enerjisi normalde çeşitli reaksiyon modellerine kinetik verilerin eklenmesi yoluyla belirlenir ve Arrhenius parametreleri elde edilir:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Burada A, sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılan bir üstel faktördür, E_a aktivasyon enerjisini temsil eder, T mutlak sıcaklığı ve R evrensel gaz sabitidir ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$). Bunlar birleştirildiğinde aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha)$$

$\beta = dT/dt$ sabit ısıtma hızında izotermal olmayan ölçümler için denklem aşağıdaki gibi dönüşür:

$$\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha)$$

Aktivasyon enerjisi E_a çeşitli tekniklerle belirlenebilir ve özellikle Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) modelleri polimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında sıklıkla kullanılır (Demirelli ve ark., 2022; Barım, 2021). Her iki yöntem de reaksiyon mertebesinde bağımsız olan integral metotlarıdır. Flynn-Wall-Ozawa yönteminde, değişen ısıtma hızlarında $1000/T$ ye karşılık

$\log \beta$ 'nin grafiği çizilerek birbirine paralel olan eğriler elde edilir. Bu eğrilerin eğimi belirlenerek aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanır. FWO metodu için aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır (Flynn ve Wall, 1967; Ozawa, 1965).

$$\log(\beta) = \log \left[\frac{AE_a}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 - \frac{0.457 E_a}{RT}$$

Yukarıdaki denklemde $g(\alpha)$, dönüşümün bilinmeyen bir fonksiyonudur. Bu denkleme göre aktivasyon enerjisi ($-0,457 E_a/RT$), $\log \beta^{-1}/T(K^{-1})$ grafiğinin eğimi kullanılarak hesaplanır. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için KAS yöntemini uygularken ise, $\ln(\beta/T^2)$ 'nin $1/T(K^{-1})$ 'e karşı grafiği çizilir. E_a değeri bu grafikten elde edilen doğrusal çizgilerin eğiminden hesaplanır. KAS yönteminin denklemi řu şekilde tanımlanmaktadır (Kissinger, 1957).

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

1.7. Polimerlerin Elektriksel Özellikleri

Polimerlerin çoğunun elektriksel iletkeniği düşüktür. Polimerlerde, yapısındaki sert ve hareket kabiliyeti olmayan zincirlerinin varlığı, kristalinitesinin yüksek olması gibi sebeplerden, serbest hareketi engellenen yük taşıyıcıları düşük iletkenliğe neden olmaktadır. İletkenliği arttırmak için polimerlere eklenen katkı maddeleri ile yük taşıyıcıları oluşturulabilir. Polimerlerin çeşitli elektriksel özelliklere sahip olarak tasarlanabilmesi, bunların çeşitli teknolojik uygulamalara entegrasyonunun yolunu açmıştır.

Polimerler için elektriksel iletkenlik genel olarak 10^{-18} - $10^{-7} \Omega^{-1}m$ aralığında değişim göstermekle beraber, sıcaklık artışına bağlı olarak üstel bir artış da söz konusudur. Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığında iletkenlik değeri, 10^{-17} - $10^{-11} \Omega^{-1}m$ aralığında değişebilmektedir (Akkurt 1991; Tager 1978). Polimerlerde, T_g değeri üzerindeki sıcaklıklarda artan zincir hareketliliği nedeni ile iletkenliklerinde de artış görülür (Özkazanç, 2005).

1.7.1. Polimerlerin dielektrik özellikleri

Dışarıdan uygulanan bir elektrik alan ile enerji depolama yeteneğine sahip olan malzemeler dielektrik malzemeler olarak nitelendirilir. Bu malzemeler elektriği iletmezler

ancak elektriksel alan onları etkiler. Endüstride özellikle elektronik ve enerji depolama alanlarında uygulama alanı bulan polimerlerin sahip oldukları dielektrik özelliklerini belirlemek amacıyla literatürde oldukça fazla çalışma mevcuttur (Soccio ve ark., 2007).

Dielektrik sabiti, bir malzemenin elektriksel alanda elektrik enerjisini depolama yeteneğini ölçer. Dielektrik kaybı ise, bir polimer alternatif bir elektrik alanına maruz kaldığında ısı olarak dağılan enerjiyi ölçer. Polimerler, dielektrik özellikleri anlamında genellikle dielektrik sabitlerinin ve dielektrik kayıp faktörlerinin frekansa ya da sıcaklığa bağlı değişimleri dikkate alınarak incelenmişlerdir. Yapılan çalışmalar, artan frekansa karşılık dielektrik sabitlerinin azaldığını ancak yüksek frekans değerlerinde ise sabit kaldığını göstermiştir (Dilip ve ark., 2008).

1.8. Polimerlerin İletkenlik Özellikleri

İletken polimerler, MacDiarmid ve çalışma arkadaşlarından bu yana ilgi çekici bir çalışma alanı olmuştur (Shirakawa ve ark., 1977). İlk kez 1977 yılında iyot katkılı poliasetilen keşfedilmiştir. Daha sonra polianilin (MacDiarmid ve ark., 1985) polipirol (Diaz ve ark., 1979) politiyofen (Street ve ark., 1981) gibi çeşitli iletken polimerler araştırılmıştır. İletken polimerler sahip oldukları özelliklerden dolayı elektronik cihazlar, (Heeger, 2001) sensörler (Tan ve Blackwood, 2000) elektromanyetik ekranlar (Trivedi ve Dhawan, 1993) gibi birçok kullanım alanına sahiptirler.

Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger 1997 yılında yaptıkları çalışmalarında, poliasetilen filmleri hazırlamış ve bu filmleri iyot, brom ve klorun buharlarıyla etkileştirmiştir. Yaptıkları bu işlem neticesinde, etkileşme olmayan filmlerin iletkenliklerine göre buharla etkileştirdikleri filmlerin iletkenliklerinin 109 kat arttığını belirlemişlerdir. İletken polimerlerin endüstride çok sayıda uygulama alanı bulmasının nedenlerinden biri de, yapılan çalışmalar ile zaten üstün özellikleri bulunan polimerlere, eksik olan iletkenlik özelliği katılması sayesinde olmuştur (Mohamed, 2000).

Yapısında konjuge bağlar içeren polimerler iletkenlik gösterebilmektedir. Bu iletkenlik bazen yeteri kadar olmayabilir. Bazı katkı malzemelerinin bu polimerlere doplanması ile iletkenliğin artırılması gerekli olabilmektedir (Baskaran, R., ve ark., 2004).

Empedans cihazından alınan iletkenlik değerlerinin aşağıda verilen formülde yerlerine konmasıyla, polimerlerin σ_{ac} değeri hesaplanabilir.

$$\sigma = G \times \frac{d}{A}$$

σ_{ac} : alternatif akım iletkenlik değeri

G: Kondüktans (iletkenlik, direncin tersi)

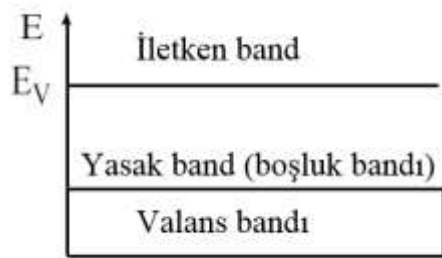
d: numunenin kalınlığı (m)

A: numunenin alanı (m²)

1.8.1. Yarı iletken özellik

Yarı iletkenler, elektriksel iletkenlik açısından iletkenler (metaller) ve yalıtkanlar arasında kalan malzemelerdir. Yarı iletkenler gerilim uygulanarak, ışık etkisi altında bırakılarak ile ya da ısı etkisi altında bırakılarak iletken hale getirilebilirler. Bazen de uygun katkı malzemelerinin polimere katkılanmasını sağlayarak iletkenliklerinin artırılması sağlanabilir. Bu yöntemle elde edilen iletkenlikteki artış elektronik alanında daha fazla kullanım alanı bulmuştur (Ameen, ve ark., 2007).

Şekil 1.9 da yarıiletken bir malzemenin enerji-bant diyagramı şematik olarak gösterilmiştir. Yalıtkan bir malzemenin enerji-bant diyagramına benzeyen bu diyagramda, yasak enerji aralığını ifade eden E_g nin daha dar olmasıdır. Yarı iletkenlerin yasak enerji aralığı 10^2 e $V-10^{-8}$ e V aralığında iken yalıtkanlar için bu değer daha büyüktür (Dilip ve ark.,2008).



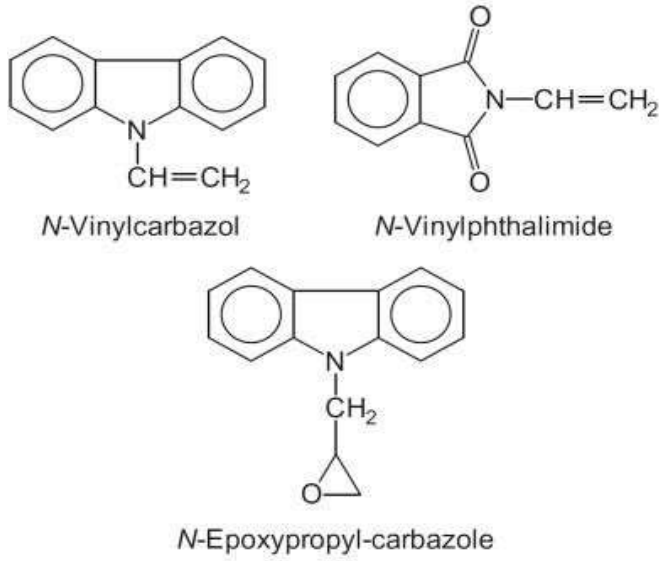
Şekil 1.9. Yarı iletken bir malzemenin enerji-bant diyagramı şematik gösterimi

1.10. Kompozitler ve polimer kompozitler

Kompozitler, üstün özelliklere sahip bir malzeme oluşturmak amacıyla, polimerlerin farklı polimerlerle ya da organik-inorganik temelli malzemelerle kullanımı, kompozit çalışmalarını ortaya çıkarmıştır. Bu malzemeler sahip oldukları yüksek mukavemet ve sertlik, mükemmel korozyon direnci ve termal özellikler gibi bazı avantajları barındırır (Friedrich,1986). Polimer kompozitler ise, dolgu maddeleri ya da takviye malzemesi olarak bilinen diğer malzemelerle güçlendirilmiş bir polimer matristen oluşan malzemelerdir. Polimer matris stabil bir yapı sağlarken, takviyeler belirli mekanik, termal veya elektriksel özellikler kazandırır. Bu kompozitler ağırlığı azaltmak ve yakıt verimliliğini artırmak için uçak bileşenlerinde, gövde panellerinden iç bileşenlere kadar otomotiv sektöründe, kimya endüstrisinde ve daha birçok çeşitli sektörde uygulama alanı bulmuşlardır (Kukureka ve ark.,1999). Polimerlerin başka polimerler ile ya da malzemelerle bir araya gelmesiyle oluşan polimer kompozitler, yeni özelliklere sahip olabildiği gibi var olan bazı özelliklerin geliştirilmesinde sağlayabilirler (Alakara, 2006).

1.11. N-Vinil karbazol (NVC)

Kırılgan bir yapıya ve düşük mekanik özelliklere sahip olan bir yapı olmasına karşın bu monomerin polimeri eski zamanlarda dielektrik özelliği sayesinde kapasitörler ve başka elektrik alanlarında fazlaca kullanılmıştır. Aromatik bir vinil monomeri olan N-vinil karbazolün sahip olduğu yüksek camsı geçiş sıcaklığı, onun farklı monomerler ile kopolimerizasyon çalışmalarına konu olmasını sağlamıştır. Bu çalışmalardaki amaçlardan biri, P(NVC) den daha düşük bir camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerler elde etmektir (Isusi, 2006; Isusi, ve ark., 1997). Aynı zamanda NVC optik uygulamaları ile de dikkat çekmiş ve bu alanda da araştırılmaya değer görülmüştür (Okamoto, 2011). Literatürde P(NVC) nin özelliklerini geliştirmeye yönelik ZnO ile yapılan kompozit çalışmaları da vardır (Ghosh ve Biswas, 2009). Şekil 1.10 da NVC monomeri ve bazı türevleri verilmiştir.



Şekil 1.10. NVC ve bazı türevleri

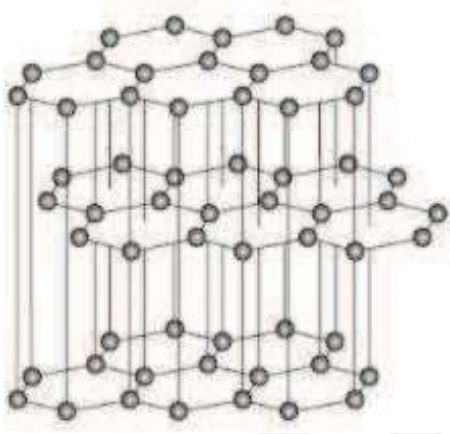
1.12. Metakrilat polimerleri

19.yy'da keşfedilen metakrilik asit türevleridir. Metakrilatların, plastik ve akrilat polimerlerinde sıklıkla kullanılan bir gruptur. İçerdikleri çift bağ, onlara kolay polimerleşebilme özelliği katmıştır. Bunun yanı sıra polimerlerini oluşturan monomerleride dayanıklı, sert ve kararlıdır. Bu sebeplerden sanayi kollarında uygulama alanı geniş olmasının dışında geniş kullanım alanı bulduğu yerlerden biride tıp alanıdır (Lopatinskii ve ark.,1970).

1.13. Grafit

Karbonun bir allotropu olan grafitin kullanımı, kurşun kalemlerde bilinen kullanımının çok ötesine uzanır. Karbonun doğal olarak oluşan bu kristal formu, onu çeşitli endüstrilerde çok yönlü ve değerli bir malzeme haline getiren bir dizi dikkate değer özelliğe sahip olmasını sağlamıştır. Grafit, karbon atomlarının düz, paralel katmanlar halinde düzenlendiği altıgen bir kafes yapısına sahiptir. Şekil 1.11 de grafitin yapısı verilmiştir. Grafit, yapısındaki delokalize elektronlar nedeniyle mükemmel bir elektrik iletkenidir. Bu özellik onu piller ve elektrotlar da dahil olmak üzere elektronik uygulamalarda değerli kılar. Grafit rengi, siyaha yakın koyu bir renktedir ve yağmsı bir

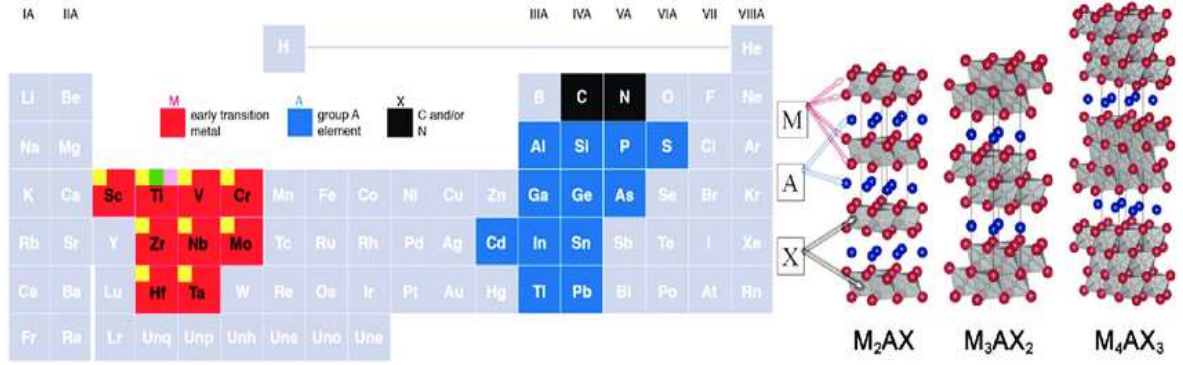
yapıya sahiptir. Isı etkisine karşı dayanıklılığı yüksek olan grafit fazla oksijen bulunan ortamda 620-670 °C aralığında yanıyorken, 3500 °C'de erime ve 4500 °C'de buharlaşma göstermektedir (Graffin, 1983). Grafit işleme şekline göre amorf grafit, pulsu grafit ve kristal-damar tipi grafit olarak sınıflandırılır. Pulsu grafit, yerkabuğunda yüksek sıcaklık-yüksek basınç altında oluşan ve çoğunlukla metamorfik kayalarda bulunan bir çeşit grafitir (Chang, 2002; Pierson,1993).



Şekil 1.11. Grafitin kimyasal yapısı

1.14. MAX

MAX fazı; 3 katmanlı bir bileşik olup $M_{n+1}AX_n$ (A: bir A grubu elementi, M: bir erken geçiş metal elementi, X: karbon ya da nitrojen, n: 1-4) genel formülüne sahiptir. Bu fazın HF, HCl, H_2O_2 gibi bir asit veya karışımları ile aşındırılmasıyla $M_{n+1}X_nT_x$ (T: O, OH, F, Cl gibi yüzey terminali) genel formülüne sahip MXENE elde edilir (Naguib ve ark., 2011; Anasori ve Gogotsi, 2019; Sokol ve ark., 2019; Dubertret ve ark., 2015). MAX fazını oluşturabilecek atomların periyodik tabloda gösterimi Şekil 1.12 de verilmiştir. Max fazları yapısında bulunan n sayısı değerine göre adlandırılabilirler. Örneğin Ti_3AlC_2 bir MAX fazıdır ve 312 olarak adlandırılabilir (Bostan, 2003).



Şekil 1.12. MAX fazının yapısında bulunabilecek atomlar (M:geçiş metalleri, kırmızı; A: A grubu elementleri, mavi; X:C veya N dir.)

MAX fazlarının yüksek sıcaklıklara dayanabilme yetenekleri, havacılık bileşenleri ve yüksek sıcaklık kaplamaları gibi zorlu ortamlardaki uygulamalar için bu fazları kullanılabilir hale getirir. MAX fazları, yüksek sertlik ve iyi kırılma dayanıklılığı dahil olmak üzere mükemmel mekanik özelliklere de sahiptir. Bu özellik MAX fazlarını imalat ve mühendislik gibi endüstrilerdeki yapısal malzemeler için iyi bir aday yapar. Katmanlı yapı aynı zamanda korozyona karşı doğal direnç sağlayarak MAX fazı malzemelerinin zorlu kimyasal ortamlarda kullanımını cazip hale getirir. Katmanlı bir yapıya sahip olmasına rağmen, MAX fazları metalik iletkenliği koruyarak elektrik kontaklarında, sensörlerde ve elektronik cihazlarda uygulamalara olanak tanır. (Jeitschko ve Nowotny, 1967; Barsoum ve Radovic, 2004; Gurevich, 2006).

1.15. NVC, BZMA, Grafit ve MAX ile ilgili çalışmalar

Ghosh ve ark. (2009), iletken bir polimer olan poli(N-vinilkarbazol) ün, ZnO ve asetilen siyahı ile ayrı ayrı kompozitlerini hazırlayarak dielektrik özellikleri incelemiş ve poli(N-vinilkarbazol) ün asetilen siyahı ile nanokompozitin yüksek frekansta negatif dielektrik sabiti sergilediğini bulmuşlardır.

Goumri ve ark. (2020), P(NVC) nin grafen oksit ile kompozitlerini sentezlenmiş ve değişen grafen oksit oranına bağlı olarak elektriksel iletkenlik özelliğinin geliştirilebileceğini vurgulamışlardır.

Liu ve ark. (2022), farklı BZMA ve MMA bileşimlerine sahip bir seri kopolimeri mikroküreler halinde sentezlemiş ve kopolimerin monomer bileşimlerine bağlı olarak

termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) gibi bazı özelliklerinin değiştirilebileceğini belirtmişlerdir.

Demirelli ve ark. (2022), lakton uç gruplu BZMA'nın grafen ile kompozitlerini hazırlamış ve katkılanan grafen miktarının artışına paralel olarak, kompozit malzemenin termal kararlılığının arttığını ancak Tg değerinin azaldığını rapor etmişlerdir (Demirelli ve ark.,2022).

Barım (2022), molce %25-%75 oranında P(NVC-ko-BZMA) kopolimerini sentezlemiş ve ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranında nano ZnO ile kompozitlerini hazırlamıştır. Kompozitlerin Tg sinin saf kopolimerin Tg sinden daha yüksek olduğunu, kompozitlerdeki nano ZnO oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklıklarının arttığını tesbit etmiştir. P(NVC-ko-BZMA) kopolimerinin ve kompozitlerinin UV spektrumları görünür bölgede incelemiş ve katkısız P(NVC-ko-BZMA) kopolimerinin en yüksek optik geçirgenliğe ve en düşük soğurma değerine sahip olduğunu belirtmiştir. Kompozitlerde ise katkılanan nano ZnO miktarının artmasıyla optik geçirgenlik değerlerinin azaldığını, optik soğurmanın ise arttığını rapor etmiştir.

Wang ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada; iletken polimer kompozit elde etmek için, değişken oranlardaki Ti_3AlC_2 tozunu epoksi reçineye katkılarını yapmışlardır. Hazırladıkları kompozitlerin elektrik direnci, dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve mukavemet gibi özelliklerini ölçmüşlerdir. Sonuçlar EP'ye katkılanan %40'luk Ti_3AlC_2 tozu ile yaptıkları kompozitin, hem elektriksel hem de dielektrik özelliklerinin perkolasyon özellikleri sergilediğini göstermiştir. Epoksiye katkılanan ve ağırlıkça % 40'ın altında Ti_3AlC_2 tozu bulunduran kompozitlerin dielektrik özellikleri, 103-106 Hz aralığında frekanstan bağımsız davranış gösterdiğini belirlemişlerdir. EP matrisindeki Ti_3AlC_2 nin artmasıyla, kompozitlerin mukavemetinin ve modülünün 62,5 MPa ve 3,02 GPa olarak en yüksek değere ulaştığını rapor etmişlerdir.

Gupta ve ark. (2019), polikarbonatın grafit ile nanokompozitlerini yaptıkları çalışmada, dc ve ac elektrik iletkenliğinin polikarbonata katkılanan grafit ile arttığını belirtmişlerdir. Özellikle %10 grafit katkılanması yapılan kompozit için, 1 MHz frekansta ölçülen iletkenlik değerinin 137 kat fazla olduğunu bildirmişlerdir.

Ünal (2015), Vaks Katkısının Poliamit 6/ Grafit'in Elektriksel, Isısal ve Mekanik özelliklerini incelediği çalışmasında. Poliamit 6 ve %5 grafit içeren yapıya, yüzde 2, 4, 6 oranında vaks eklemiştir. Sonuç olarak katkılanan miktarlardaki vaksın sürtünmeye karşı direnç kazandırdığını ve dielektrik özelliklerde değişiklik sağladığını gözlemlemiştir.

Wei ve Zou (2023), Cu-grafit sistemlerini modifiye etmek için Ti_3AlC_2 kullanılmışlardır. kompozitlerin mikroyapısı üzerindeki ekleme ve sinterleme sıcaklıklarının tepkisini araştırdıkları çalışma sonuçlarında, sinterleme sırasında Ti_3AlC_2 ve Cu arasında interdifüzyon olduğunu belirtmişlerdir. Al atomlarının Cu matrisine difüzyonu nedeniyle TiC_x sentezlemek için Ti_3AlC_2 'nin belirli bir miktarı yerinde ayrıştığını ayrıca, Ti_3AlC_2 'nin ayrışma derecesinin sinterleme sıcaklığı ile doğru orantılı ancak miktarı ile ters orantılı olduğunu bildirmişlerdir. Aynı zamanda, Cu matrisi ile grafit arasında iyi bir bağlanmayı destekleyen bir TiC arayüz tabakası oluştuğunu da rapor etmişlerdir.

Azino ve ark. (2023), yaptıkları çalışmada MAX fazlarının (Cr_2AlC , Ti_2AlC ve Ti_3AlC_2) optik özellikleri ve termal şoklara karşı dirençleri nedeniyle, yeni nesil konsantre güneş enerjisi (CSP) seçici optik özelliklere ve erimiş tuzlara karşı mükemmel korozyon direncine sahip olması nedeniyle umut verici malzemeler olduğunu vurgulamışlardır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Tez çalışmasında kopolimer sentezi için kullanılan monomerler (N-vinil karbazol, 193.244 g/mol); Benzil metakrilat, 176 g/mol) ve polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan başlatıcı (AIBN) Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Monomerlerden benzil metakrilat sodyum hidrksit ile yıkanarak, başlatıcı ise kristallendirilerek saflaştırma yapıldı. Çalışmada analitik saflıkta olan 1,4-dioksan (Sigma Aldrich), diklormetan (Merck) ve etil alkol (Sigma Aldrich) çözücüleri kullanıldı. Polimerizasyon reaksiyonunda ortamdaki oksijen radikalini bertaraf etmek için azot gazı kullanılırken, kompozit yapımı aşamasında katkı maddesi olarak grafit (Sigma Aldrich) ve MAX (Sigma Aldrich) kullanıldı.

2.2. Kullanılan cihazlar

- ¹H-NMR: Bruker Avance 300 MHz NMR
- FT-IR: TIR Jasco-6700 spektrofotometre
- DSC: Shimadzu DSC-60A
- TGA: Shimadzu model, TGA-50
- SEM Altın (Au) kaplama: SBC-900-C
- SEM: Hitachi SU3500
- XRD: Rigaku miniflex600
- Dielektrik: QuadTech 7600 LRC Empedans Analizatörü Cihazı
- Sonikasyon: FY-US-01 FYtronix dijital ultrasonik homojenizatör

2.3. Yöntem

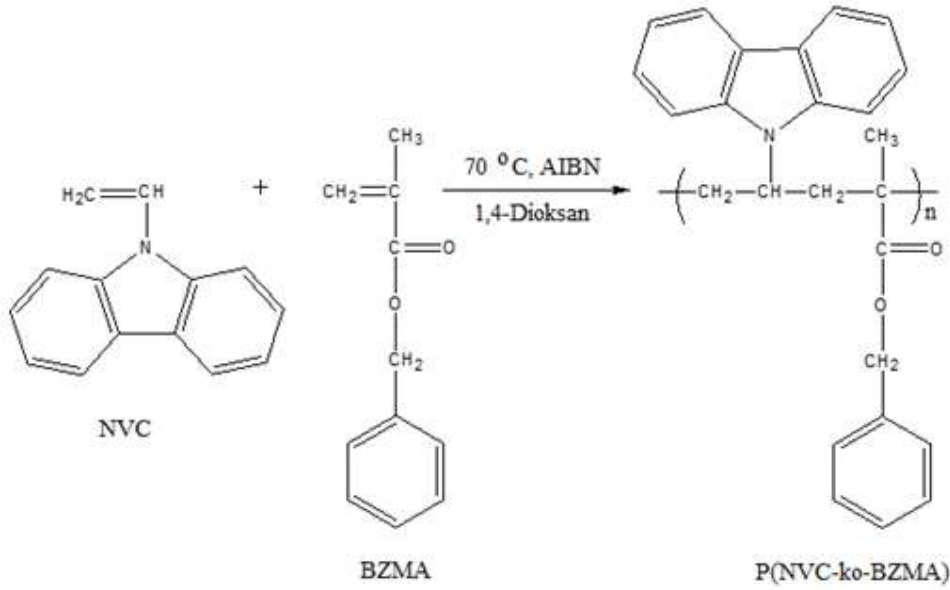
2.3.1. Benzil metakrilat monomerinin saflaştırılması

Polimerizasyon işlemine başlamadan önce kullanılan monomerlerden biri olan benzil metakrilatın içerisindeki hidrokinonun uzaklaştırılması için saflaştırıldı. Bu işlem için dietileter ve %5 lik NaOH çözeltisi kullanıldı. İşlem ayırma hunisinde yapıldı. 20 mL

benzil metakrilat, 60 mL dietil eter ve 15 mL NaOH çözeltisi ayırma hunisine bırakıldı ve huni birkaç kez çalkanılarak havası alındı. Fazların ayrılması için (dietil eter ve su fazı) bir süre beklendi ve içerisinde monomer olan dietil eter fazı bir behere alındı. İşlem birkaç kez tekrar edilerek monomer içerisindeki hidrokinon uzaklaştırıldı. Beherde ki çözeltiliye susuz magnezyum sülfat eklendi, 24 saat karanlık ortamda bekletildi, süzüldü ve böylece çözeltiliden su uzaklaştırıldı. Son olarak dietil eter çözücüsü uzaklaştırıldı ve elde edilen saf monomer buzdolabında saklanarak kullanıldı.

2.3.2. Poli (N-vinil karbazol-ko-benzil metakrilat) P(NVC-ko-BZMA) kopolimerinin sentezi

P(NVC-ko-BZMA) kopolimeri, molce %50 oranında NVC ve %50 oranında BZMA monomerleri kullanılarak serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. Başlatıcı olarak monomer miktarlarının toplamının %1'i kadar AIBN kullanıldı. Bir polimerizasyon tüpüne 0.65 g NVC monomeri, 0.59 g BZMA monomeri, 0.0125 g AIBN başlatıcısı bırakıldı ve monomer miktarlarının 4 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü eklendi. Tüpün içindeki çözelti azot gazından geçirildi ve polimerizasyon tüpünün kapağı kapatılarak 70 °C deki yağ banyosu içine bırakıldı. Reaksiyon 12 saat sonrasında tamamlandı. Polimer çözeltisi etil alkol çözücüsünde çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen katı haldeki kopolimer, diklorometan çözücüsünde çözülerek etil alkolde tekrar çöktürüldü ve bu işlem üç kez yapıldı. Böylece elde edilen P(NVC-ko-BZMA) kopolimeri saflaştırıldı. Saflaştırılan kopolimerin bileşimi ¹H-NMR ile belirlendi ve kopolimer içerisinde %53NVC-%47BZMA birimlerinin bulunduğu tesbit edildi. Buna göre kopolimer P(NVC_{0.53}- ko-BZMA) olarak adlandırıldı. Kopolimer, vakumlu etüvde 40 °C' de 24 saat kurutuldu. FT-IR, ¹H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle yapısal karakterizasyonu yapıldı, SEM görüntüleri alındı, DSC ile camsı geçiş sıcaklığı belirlendi. P(NVC_{0.53}-ko-BZMA) kopolimer sistemi için reaksiyon şeması Şekil 2.1 de verildi.



Şekil 2.1. P(NVC-ko-BZMA) polimerinin sentez şeması

2.3.3. P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafit/MAX kompozitlerinin hazırlanması

P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin grafit ve MAX ile ağırlıkça 4 farklı oranda kompozitleri yapıldı. Bu amaçla kullanılan P(NVC0.53-ko-BZMA), grafit (GR) ve MAX miktarları Tablo 2.1 de verildi. Kompozitlerin hepsi aynı yöntem ile diklorometan çözücüsü kullanılarak elde edildi. Öncelikle bir beher içerisinde belirli miktardaki grafitin (ya da grafit/MAX) diklorometan çözücüsü ile birlikte ultrasonik pen yardımıyla 120 dakika dispers olması sağlandı. Daha sonra ayrı bir beherde diklorometan içinde hazırlanan polimer çözeltisi ile dispers olan grafit çözeltisi birleştirildi, Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde 24 saat süreyle karıştırıldı. Süre sonunda polimer kompozit çözeltisinin çözücüsü uzaklaştırıldı. Kompozit malzeme önce açık havada sonra vakumlu etüvde 40 °C’de kurutuldu. Kompozitlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopik yöntemiyle, termal karakterizasyonu ise termogravimetrik analiz yöntemi ile yapıldı.

Tablo 2.1. Kompozitlerde kullanılan ağırlıkça (%)P(NVC0.53-ko-BZMA)/GR/MAX miktarları

Örnek	P(NVC0.53-ko-BZMA) (mg)	GRAFİT(GR) (mg)	MAX (mg)
%95P(NVC0.53- ko-BZMA)-%5GR	95	5	-
%90P(NVC0.53- ko-BZMA)-%10GR	90	10	-
%90P(NVC0.53- ko-BZMA)-%5GR-%5MAX	90	5	5
%80P(NVC0.53- ko-BZMA)-%10GR-%10MAX	80	10	10



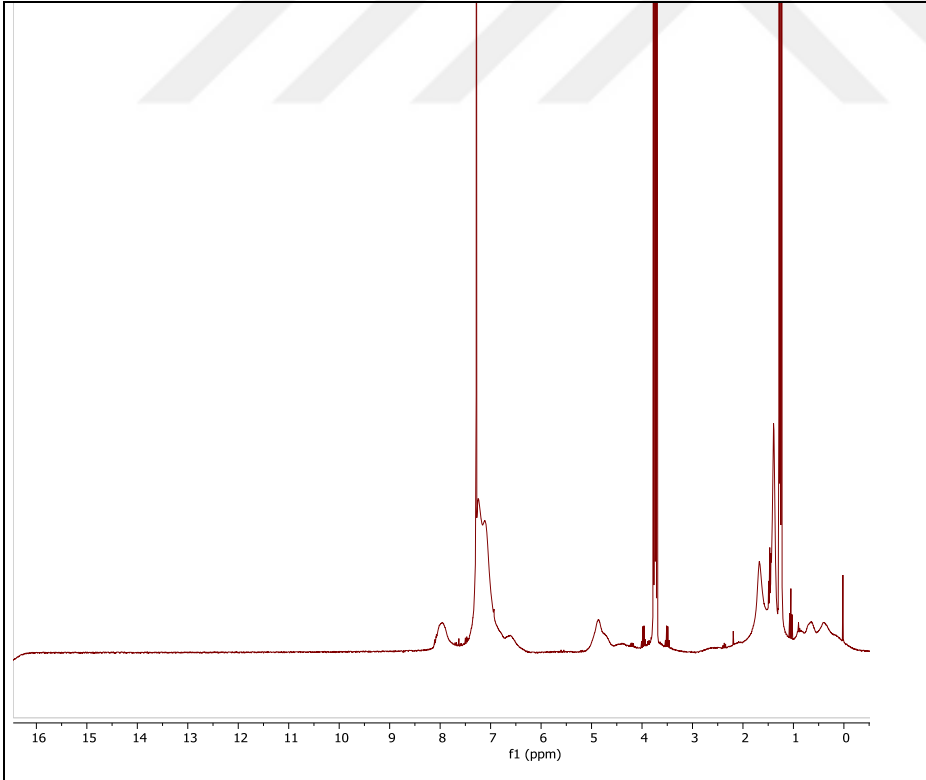
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. P(NVC-ko-BZMA) polimerinin karakterizasyonu

P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin yapısal karakterizasyonu $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR cihazları kullanılarak yapıldı. SEM görüntüsü ile yüzey morfolojisi incelendi. DSC ölçümleri yapılarak camsı geçiş sıcaklığı (T_g) belirlendi.

3.1.1. P(NVC-ko-BZMA) polimerinin $^1\text{H-NMR}$ analizi

Kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Bruker Avance 300 MHz NMR cihazı ile CDCl_3 çözücüsü içerisinde alındı. Şekil 3.1’de verilen kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 0.3-1.6 ppm arasındaki pikler polimer zincirindeki CH_3 ve CH_2 protonlarını, 4.8 ppm de ki pik BZMA monomerine ait olan O-CH_2 protonlarını, 6.5-8 ppm arasındaki pikler ise NVC ve BZMA monomerlerindeki aromatik halkadan kaynaklanan protonları göstermektedir.



Şekil 3.1. P(NVC-ko-BZMA) polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.1.1.1. P(NVC-ko-BZMA) polimerinin ¹H-NMR spektrumundan bileşiminin belirlenmesi

P(NVC-ko-BZMA) polimeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle hazırlandı ve kopolimerin % bileşimi ¹H-NMR spektrumu dikkate alınarak hesaplandı. Kopolimerdeki NVC ve BZMA birimlerine ait aromatik halka protonları ile BZMA birimlerine ait O-CH₂ protonlarının integral yükseklikleri kullanıldı. Kopolimer bileşimi hesaplanırken aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$\frac{\text{Aromatik protonların integral yüksekliği}}{\text{OCH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{8m_1 + 5m_2}{2m_2} = \frac{7}{1}$$

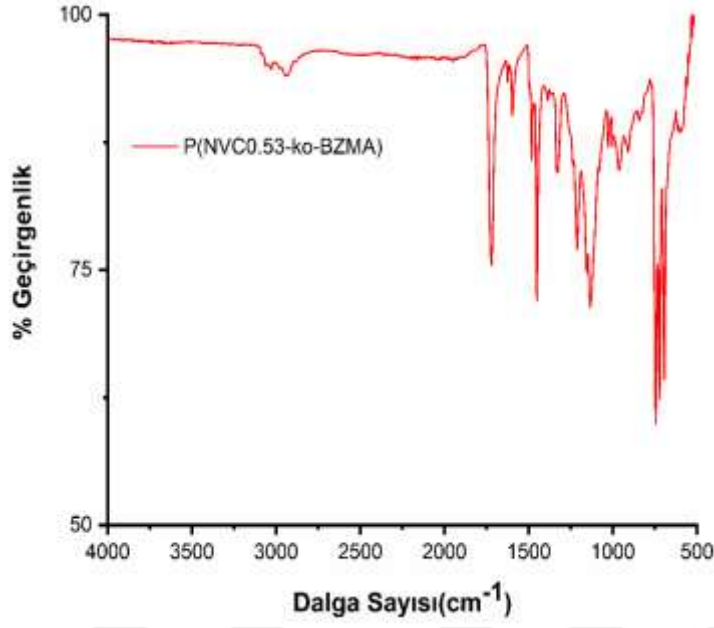
$$m_1 + m_2 = 1$$

Burada m_1 kopolimer içerisindeki NVC birimlerinin mol fraksiyonunu, m_2 ise BZMA birimlerinin mol fraksiyonunu ifade etmektedir.

Hesaplamalara göre; kopolimer bileşiminin %53 oranında NVC birimleri ve %47 oranında BZMA birimlerinden oluştuğu bulundu.

3.1.2. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin FT-IR analizi

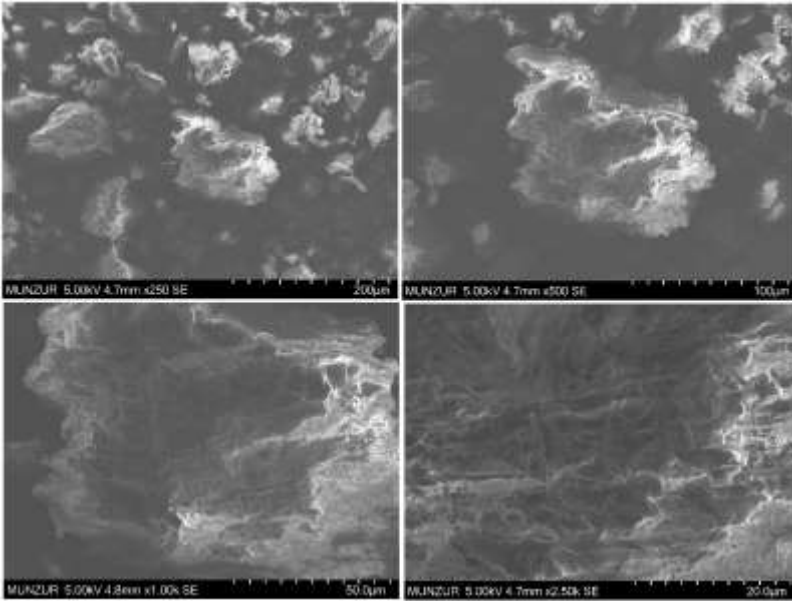
Kopolimerin FT-IR spektrumu katı halde Thermo-ATR FT-IR spektroskopisi cihazı ile alındı. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin Şekil 3.2 de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3032 ile 3064 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler, 2937-2978 cm⁻¹ arası alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. 1721 cm⁻¹ ester karbonil piki, 1450 cm⁻¹ aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerine ait pik, 1331 cm⁻¹ vinilidene ait pik, 1158-1220 cm⁻¹ de (-C=O)-O-C grubuna ait piklerlerdir. Spektrumda, 694 cm⁻¹ de görülen pik ise monosüstitüe benzene ait C-H gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 3.2. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin FT-IR spektrumu

3.1.3. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerin SEM görüntüleri

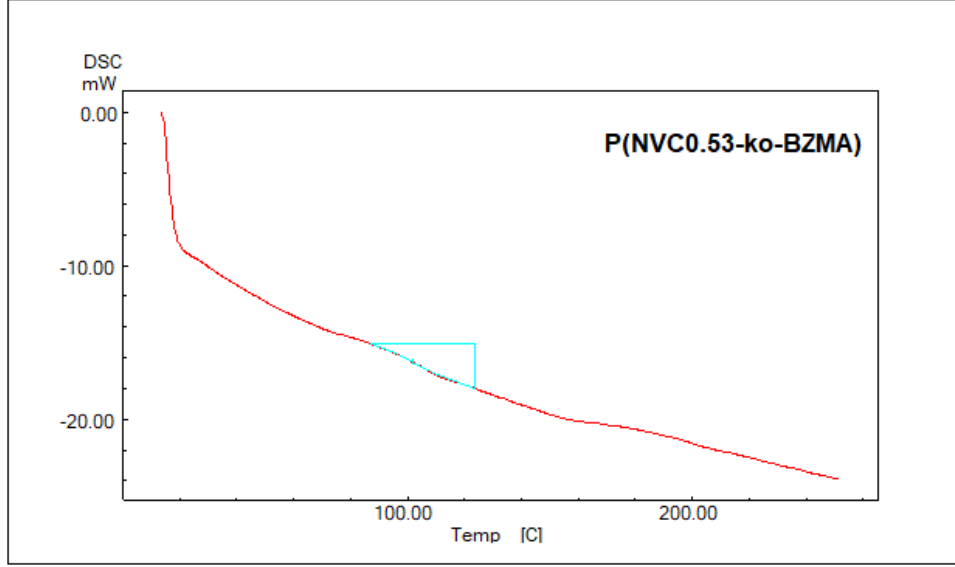
P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerin SEM görüntüleri Hitachi SU3500 cihazı ile farklı büyütme oranlarında alındı. Kopolimerin SEM görüntüleri Şekil 3.3 de verildi. Görüntüler, polimerin çatlak ve gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.3. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin SEM görüntüleri

3.1.4. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin DSC analizi

Kopolimerin DSC eğrisi Shimadzu DSC-60A cihazıyla 25 °C-250 °C aralığında alındı. Şekil 3.4 de verilen kopolimerin DSC eğrisinden camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 101.7 °C olarak belirlendi.



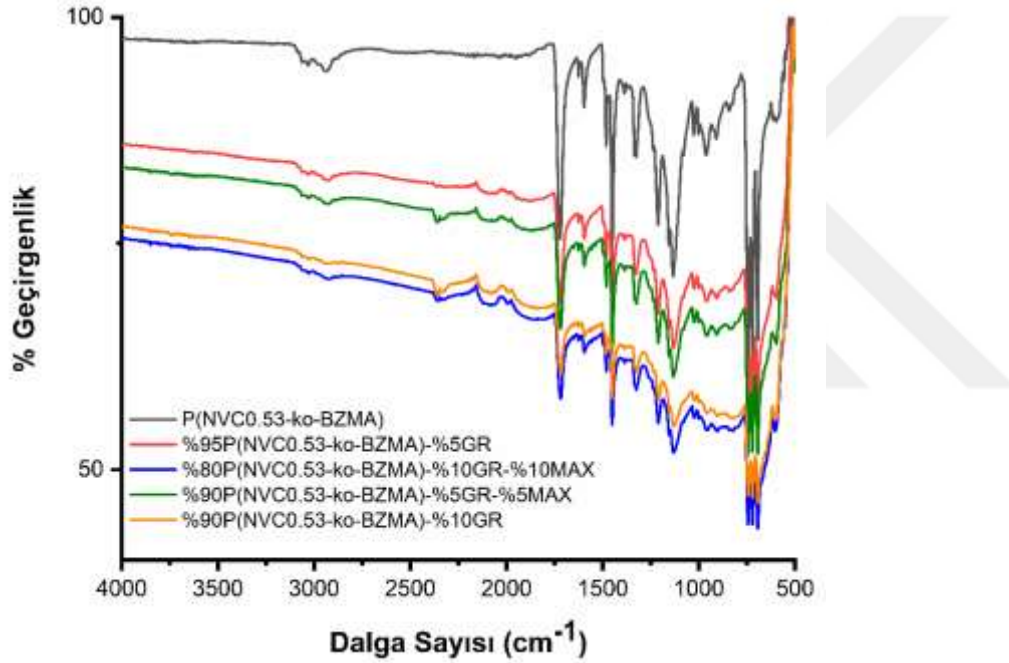
Şekil 3.4. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin DSC eğrisi

3.2. P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafit ve P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafit/MAX Kompozitlerinin Karakterizasyonu

P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafit, P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafit/MAX kompozitlerinin FT-IR ve XRD spektrumları alındı. Termal karakterizasyonu için TGA termogramları ve DSC analizi kullanıldı. SEM görüntüleri ile yüzey morfolojisi incelendi.

3.2.1. P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafit ve P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafit/MAX kompozitlerinin FT-IR spektrumları

Polimerin ve P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafit, P(NVC0.53-ko-BZMA)/Grafit/MAX kompozitlerinin FT-IR spektrumları Şekil 3.5 de verildi. Spektrum incelendiğinde kopolimere ait piklerin hepsinin kompozitlerin spektrumlarında da olduğu görülmektedir. Ancak kompozitlerin spektrumlarında piklerde kaymalar, yayvanlaşma, pik şiddetlerinde değişimler olduğu görüldü. Bu farklılıklar, kopolimere katılanan grafit ve MAX dan kaynaklanmaktadır.

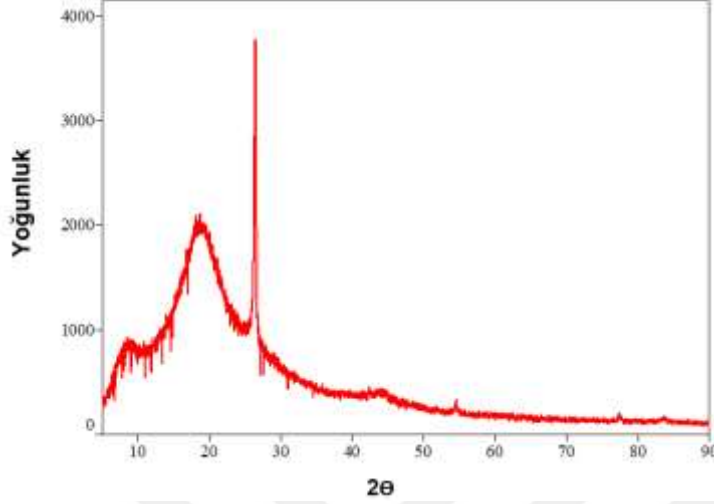


Şekil 3.5. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimeri ve kompozitlerinin FT-IR spektrumları

3.2.2. Kompozitlerin XRD analizleri

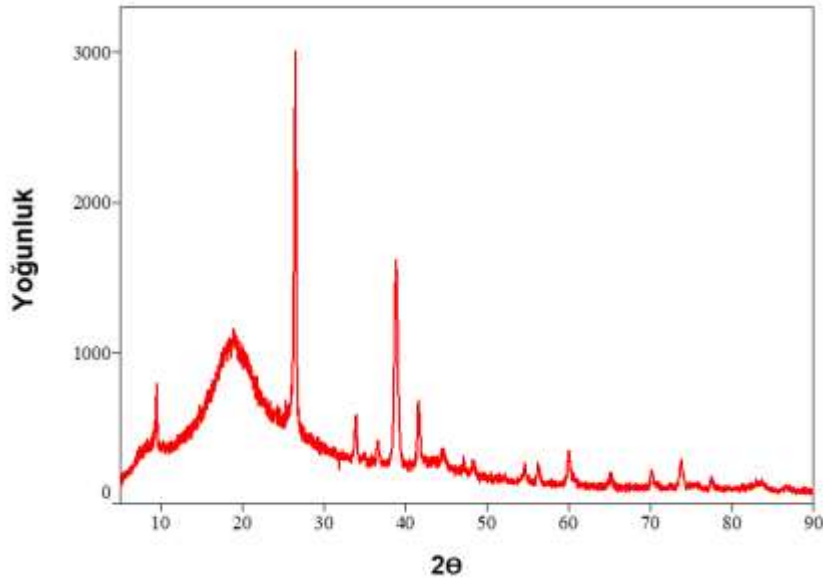
%90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitlerinin XRD analizleri Rigaku miniflex600 cihazıyla 2θ da $10-90^\circ$ aralığında alındı. Şekil 3.6 da %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR ve Şekil 3.7 da %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitlerinin XRD spektrumları

verildi. %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR kompozitinde $2\Theta=26.5^\circ$ grafit en güçlü sinyalinin vermiştir. (Tul Ain ve ark., 2019)



Şekil 3.6. %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR kompozitinin XRD spektrumu

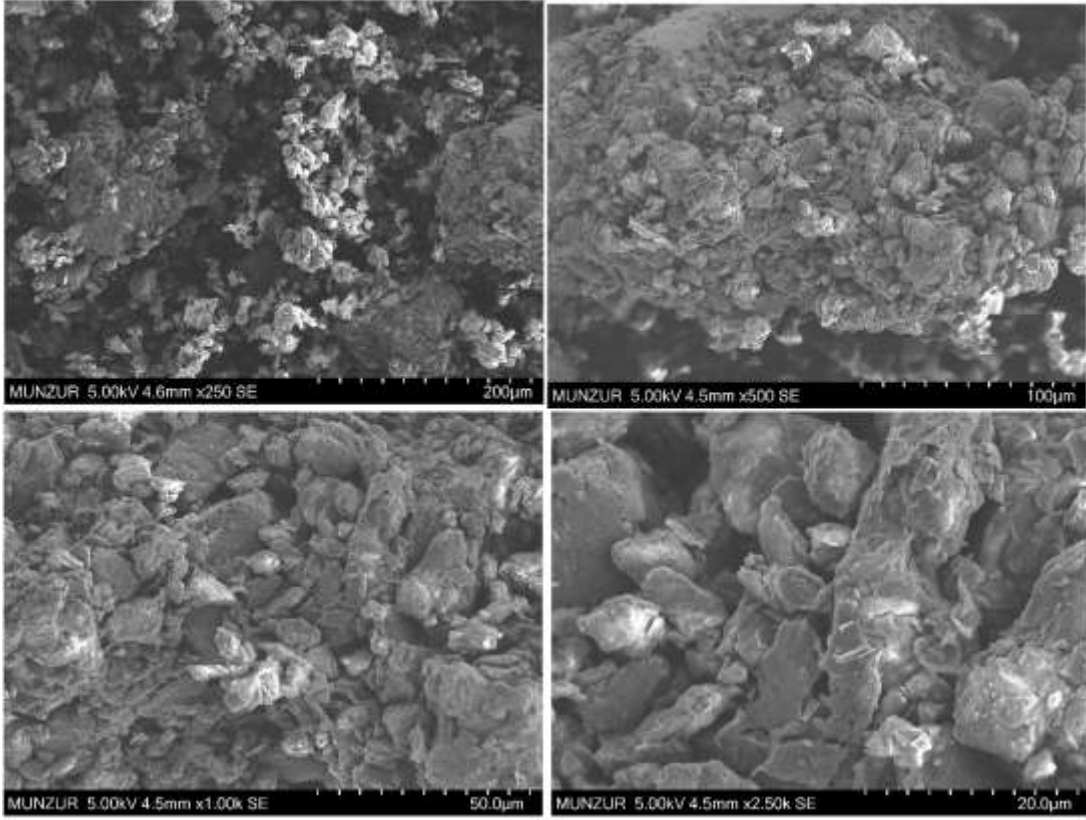
Şekil 3.7 de %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitine ait XRD spektrumu verilmiştir. $2\Theta=26.5^\circ$, 33.8° , 36.5° , 41.6° XRD spektrumunda gözlenen sinyallerdir. 26.5° de gözlenen grafitte ait sinyal iken 33.8° , 36.5° , 41.6° de gözlenen sinyaller MAX fazından kaynaklanmaktadır (Mahmood ve ark., 2021).



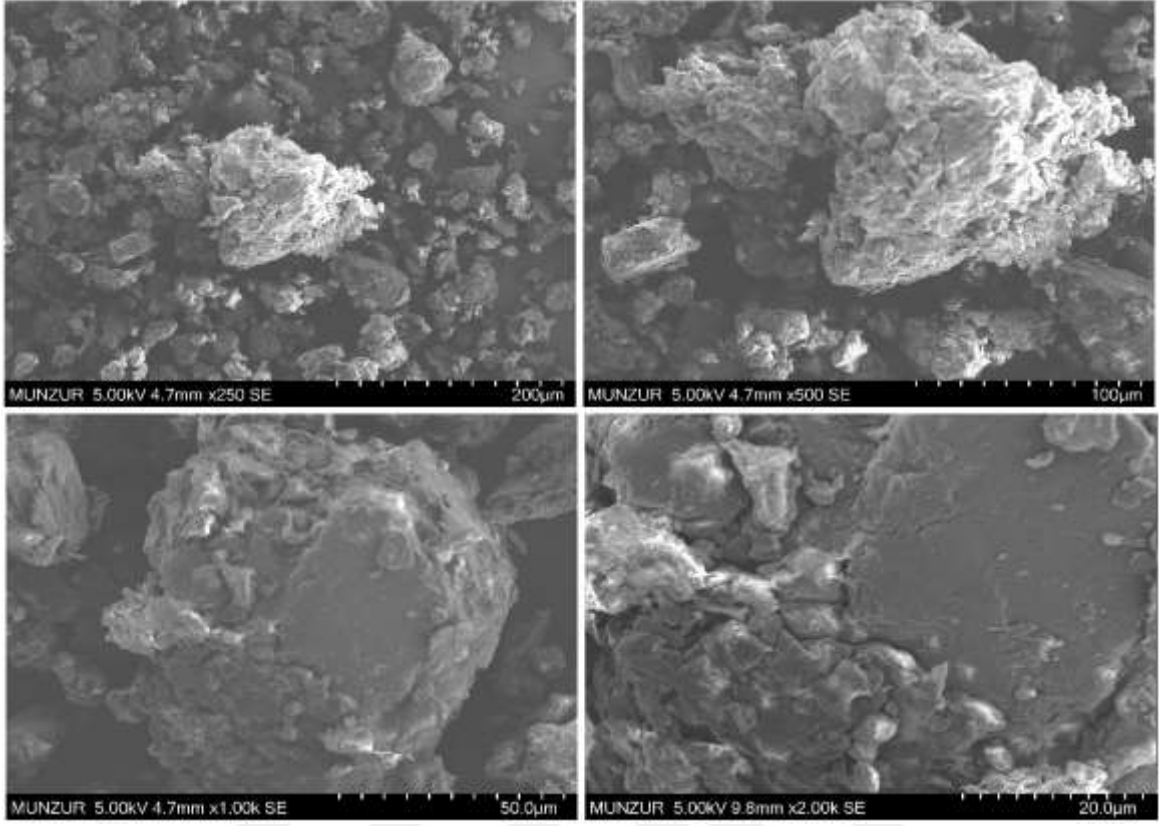
Şekil 3.7. %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin XRD spektrumu

3.2.3. %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitlerinin SEM görüntüleri

Yüzey morfolojisini incelediğimiz SEM görüntüleri Hitachi SU3500 cihazı ile alındı. Şekil 3.8 de %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR ve 3.9 da %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitlerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri verildi.



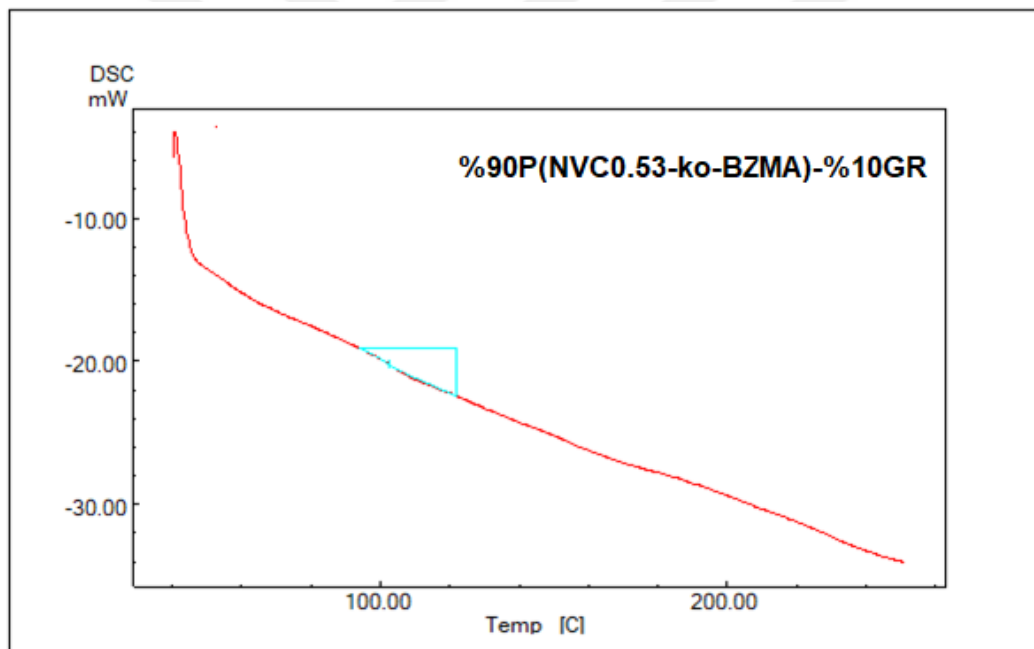
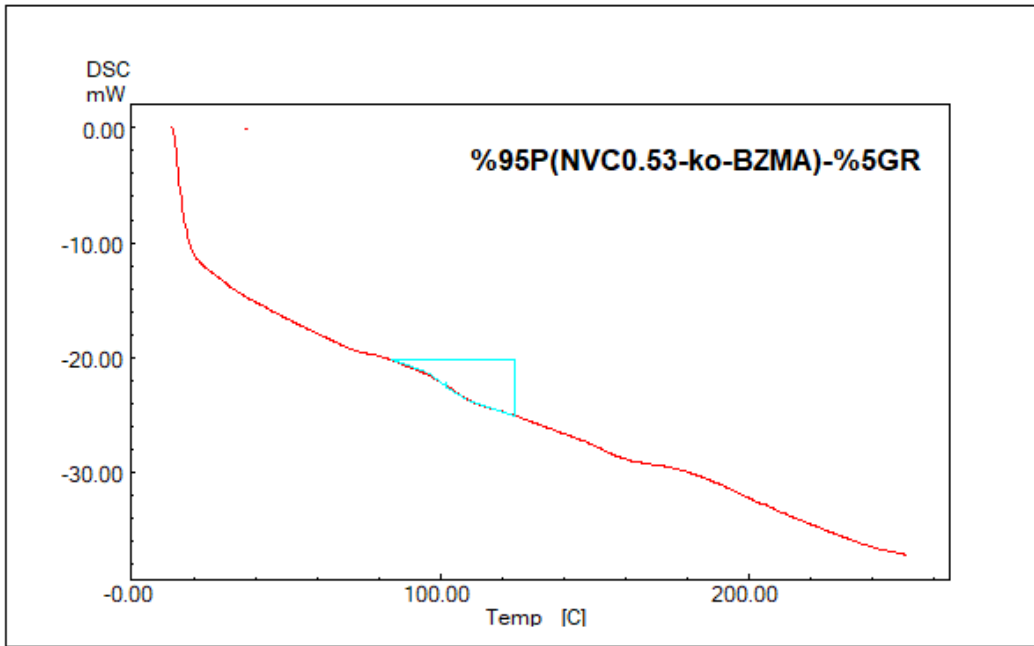
Şekil 3.8. %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR kompozitinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

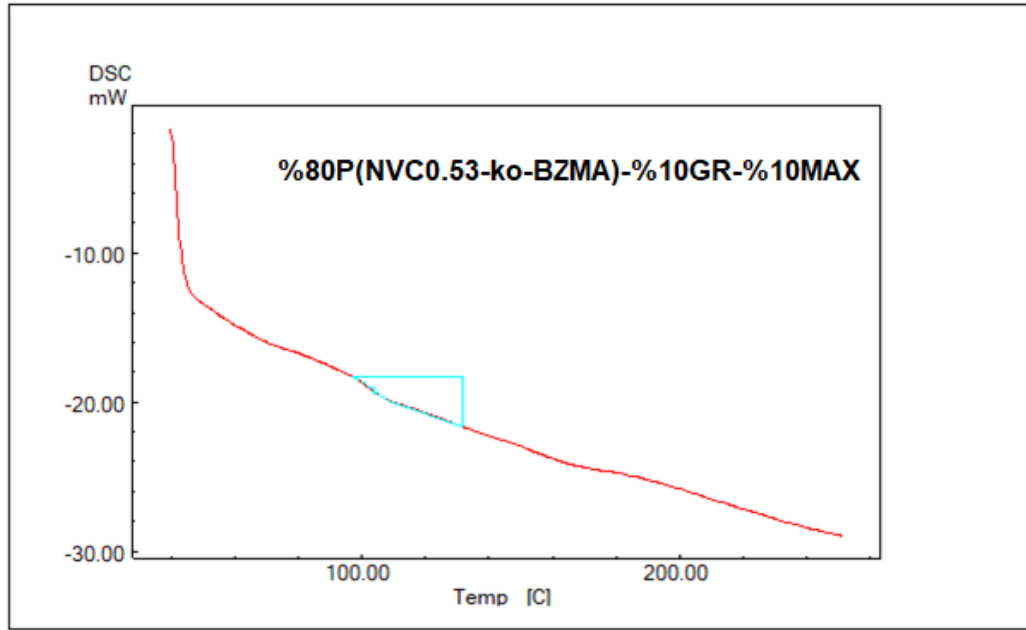
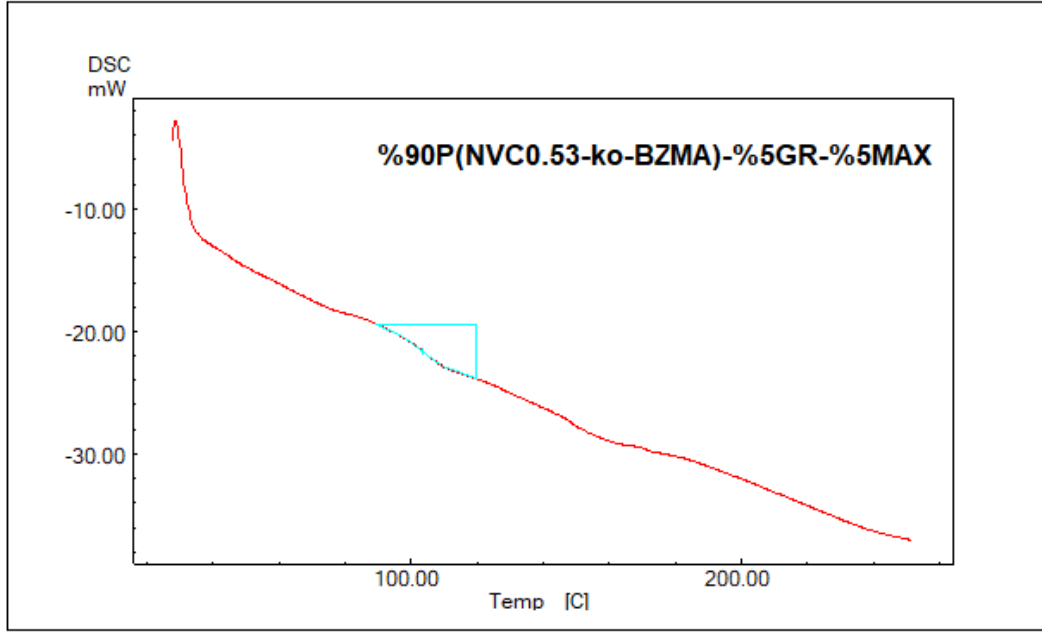


Şekil 3.9. %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

3.2.4. Kompozitlerin DSC Eğrileri

Kompozitlerin DSC analizi Shimadzu DSC-60A cihazıyla 25 °C-250 °C aralığında alındı ve Şekil 3.10 da gösterildi. Camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 3.1 de verildi.





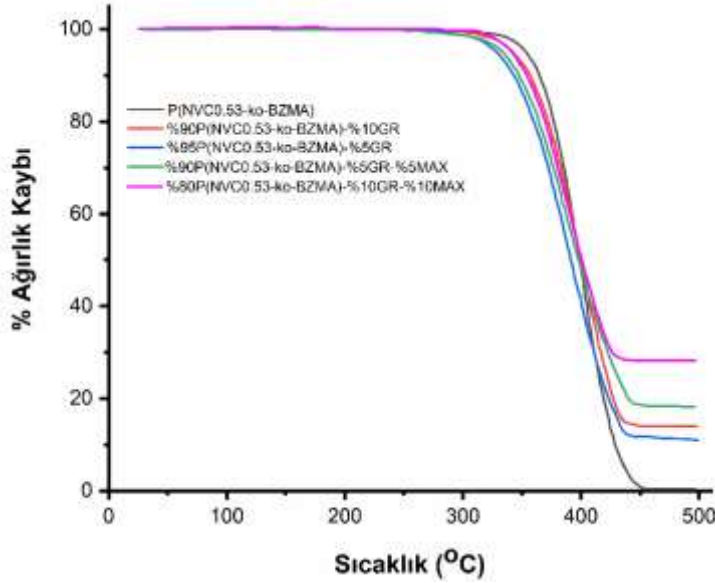
Şekil 3.10. P(NVC0.53-ko-BZMA) kompozitlerinin DSC eğrileri

Tablo 3.1. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimeri ve kompozitlerinin Tg değerleri

Polimer ve kompozitleri	Tg
P(NVC0.53-ko-BZMA)	101.74
%95P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR	102.11
%90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR	102.72
%90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR-%5MAX	103.50
%80 P(NVC0.53-ko-BZMA) -%10GR-%10MAX	103.70

3.3. P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin termal analizleri

Kopolimer ve kompozitlerin TGA eğrileri için Shimadzu model, TGA-50 cihazı ile azot gazı atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızıyla alüminyum kaplarda oda sıcaklığından 500 °C' ye kadar ısıtılarak elde edildi ve Şekil 3.11 de verildi. TGA termogramlarından hesaplanan termal veriler Tablo 3.2 de verildi.



Şekil 3.11. P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin 10 °C /dak ile alınan TGA eğrileri

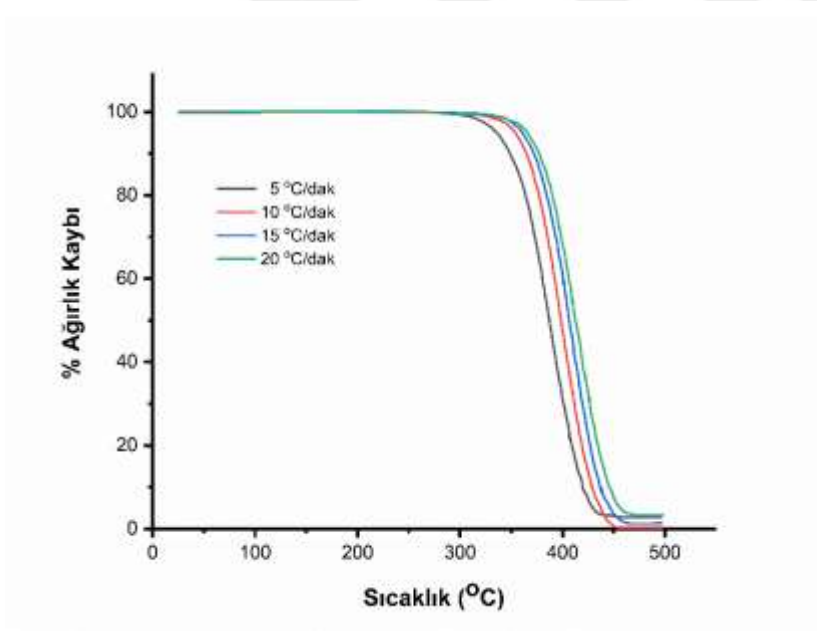
Tablo 3.2. Polimer ve kompozitlerinin 10 °C/dak ısıtma hızı ile termal verileri

Polimer ve Kompozitler	Tbaş. (°C)	%10	%30	%50	%70	%90	Atık (%)
P(NVC0.53-ko-BZMA)	330	365					-
%95P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR	291	343.5	386	398.5	411	424	11.56
%90 P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR	307	357	372	399	411	-	13.76
%90 P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR-%5MAX	293	347	383		418	-	17.88
%80 P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR- %10MAX	318	354.5	377	397.5	427	-	27.6

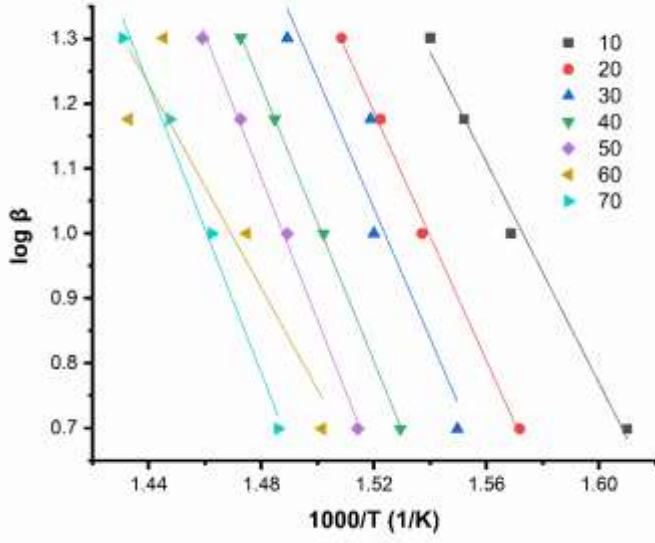
Tbaş: Başlangıç bozunma sıcaklığı

3.3.1. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin termal bozunma aktivasyon enerjisinin hesaplanması

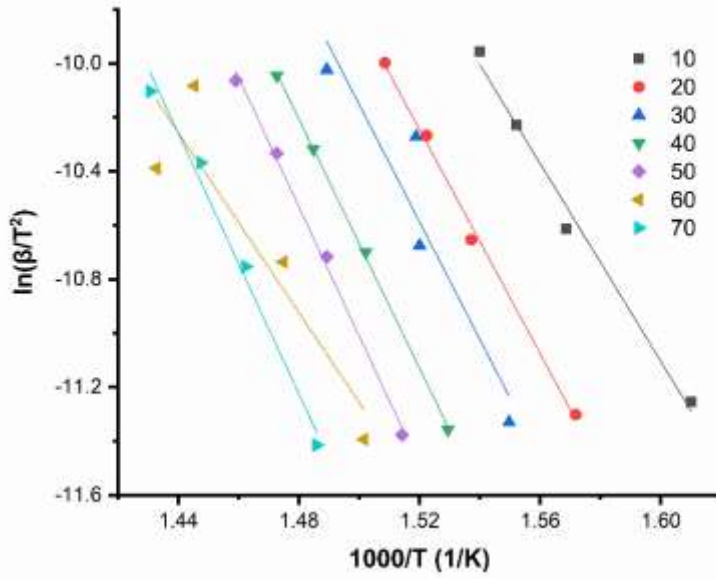
P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin termal bozunma kinetiğinin incelemesi TGA termogramları yardımıyla yapıldı. Bu amaçla kopolimer numunesinden 3-5 mg alındı, azot atmosferi altında 30 °C den 500 °C' ye kadar ısıtıldı. Isıtma işlemi 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında yapıldı. Kopolimerin Şekil 3.12 de farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri verildi. Bu eğriler kullanılarak Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi için $\log\beta$ ye karşı $1000/T(1/K)$ grafiği ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi için $\ln(\beta/T^2)$ ye karşı $1000/T(1/K)$ grafiği çizildi. P(NVC0.53-ko-BZMA) kopolimeri için Şekil 3.13 de FWO ve Şekil 3.14 de KAS yöntemlerine göre çizilen grafikleri verildi. Grafiklerden FWO ve KAS yöntemlerine göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 3.3'de verildi. Her iki yöntem için aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği ise Şekil 3.15 de verildi.



Şekil 3.12. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin farklı ısıtma hızlarında alınan TGA eğrileri



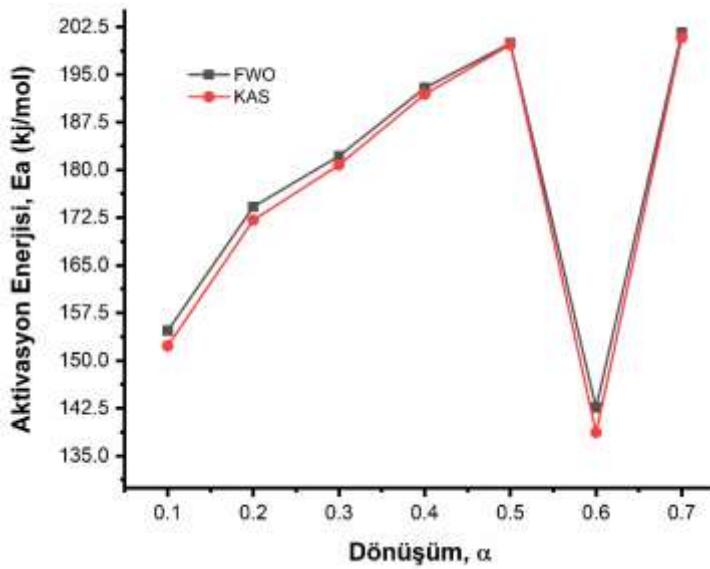
Şekil 3.13. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin FWO yöntemine göre termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği



Şekil 3.14. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin KAS yöntemine göre termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği

Tablo 3.3. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin FWO ve KAS yöntemlerine göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerleri

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metot		Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metot	
Dönüşüm/ α	Ea (Kj/mol)	Dönüşüm/ α	Ea (Kj/mol)
0.1	154.7	0.1	152.3
0.2	174.2	0.2	172.1
0.3	182.2	0.3	180.8
0.4	192.9	0.4	191.9
0.5	199.9	0.5	199.7
0.6	142.6	0.6	138.7
0.7	201.6	0.7	200.8
Ortalama	178.3	Ortalama	176.6

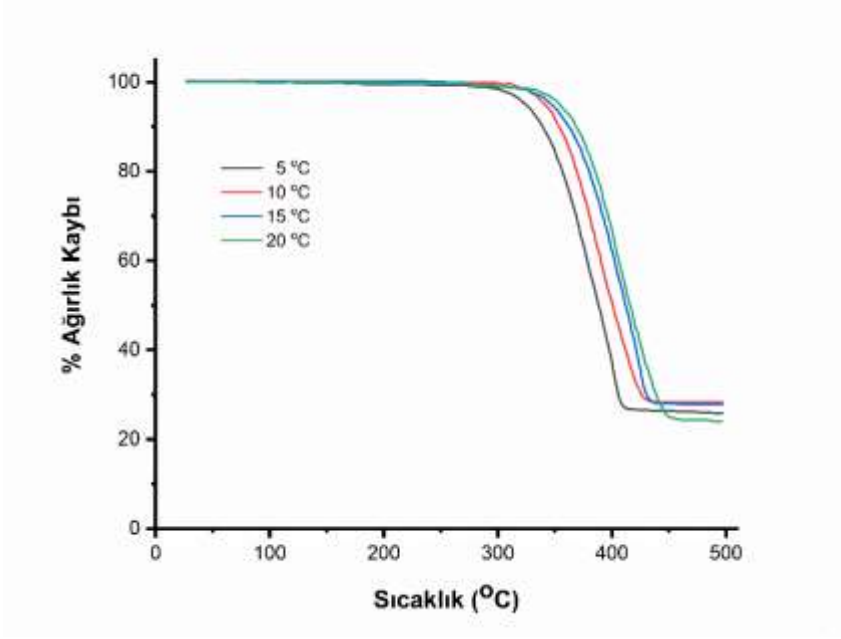


Şekil 3.15. P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği

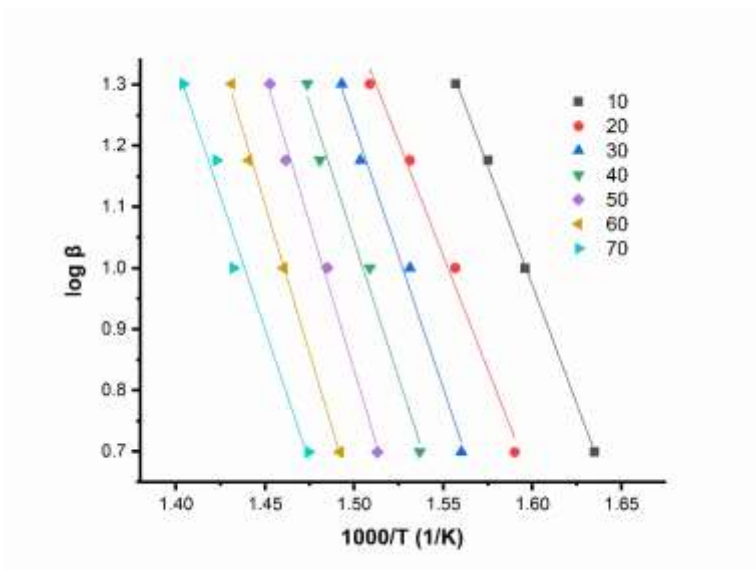
3.3.2. %80 P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX Kompozitinin Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Kompozitin farklı sıcaklıklarda alınan termogramından elde edilen veriler ile termal bozunma aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu amaçla kompozit numunesinden 3-5 mg kullanıldı ve 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında 30 °C den 500 °C'ye kadar ısıtılarak elde edilen TGA eğrileri Şekil 3.16'da verildi. Bu eğrilerden elde edilen veriler ile log β ya

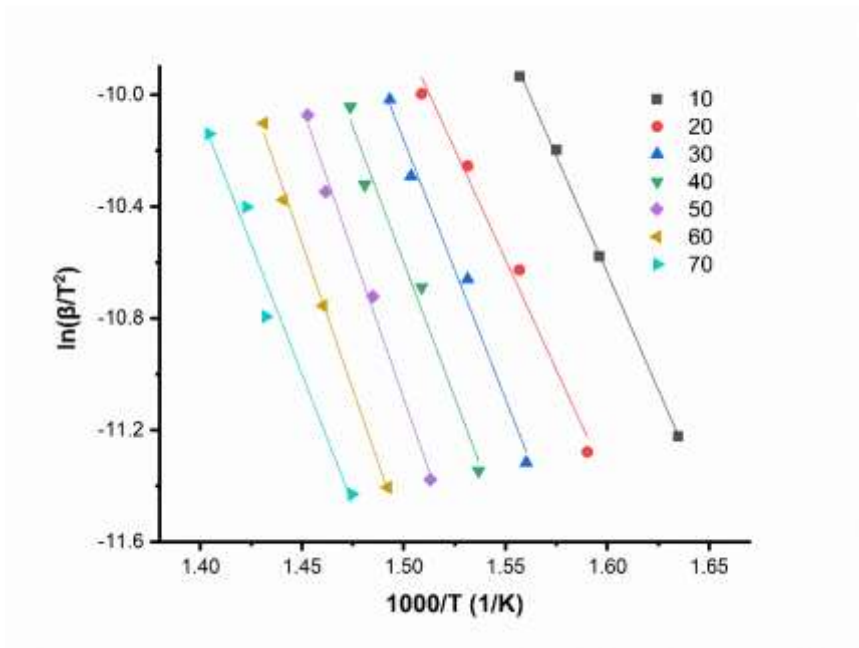
karşı $1000/T(1/K)$ grafiği çizilerek Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemine göre ve $\ln(\beta/T^2)$ ye karşı $1000/T(1/K)$ grafiği çizilerek Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemine göre grafikler çizildi. FWO yöntemi için çizilen grafik Şekil 3.17 de ve KAS yöntemine göre çizilen grafik ise Şekil 3.18'de verildi. FWO ve KAS grafiklerden faydalanılarak kompozitin termal bozunma aktivasyon enerjileri hesaplandı ve Tablo 3.4'de verildi. Kompozitin aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği ise Şekil 3.19'da verildi.



Şekil 3.16. %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin farklı ısıtma hızlarında TGA eğrileri



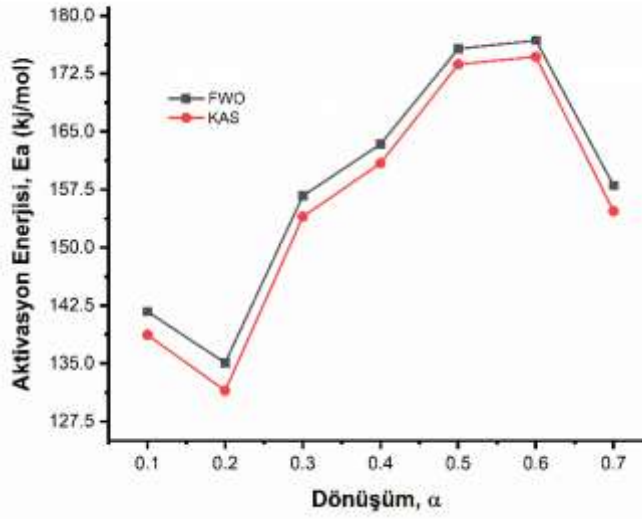
Şekil 3. 17. %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin FWO grafiği



Şekil 3.18. %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin KAS grafiği

Tablo 3.4. %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin FWO ve KAS yöntemlerine göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerleri

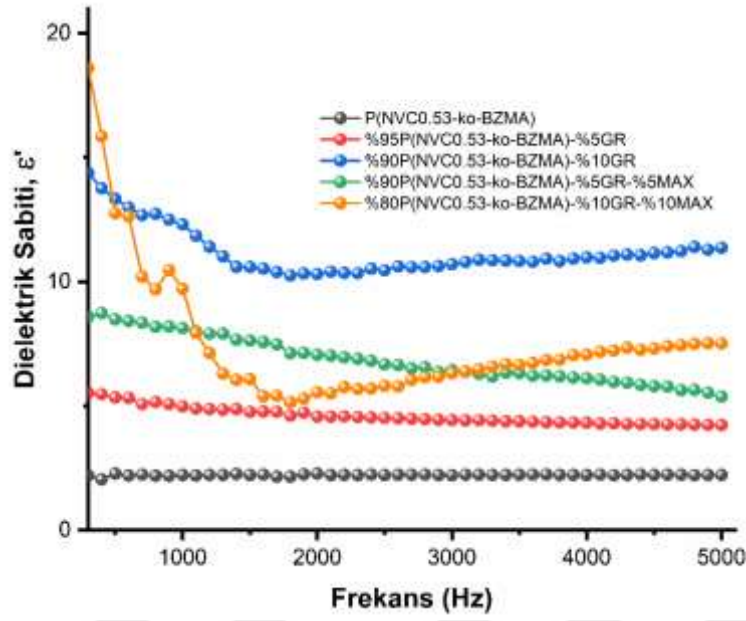
Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metot		Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metot	
Dönüşüm/α	Ea (Kj/mol)	Dönüşüm/α	Ea (Kj/mol)
0.1	141.7	0.1	138.7
0.2	135.1	0.2	131.5
0.3	156.7	0.3	154.0
0.4	163.4	0.4	160.9
0.5	175.7	0.5	173.7
0.6	176.8	0.6	174.7
0.7	158.0	0.7	154.7
Ortalama	158.2	Ortalama	155.5



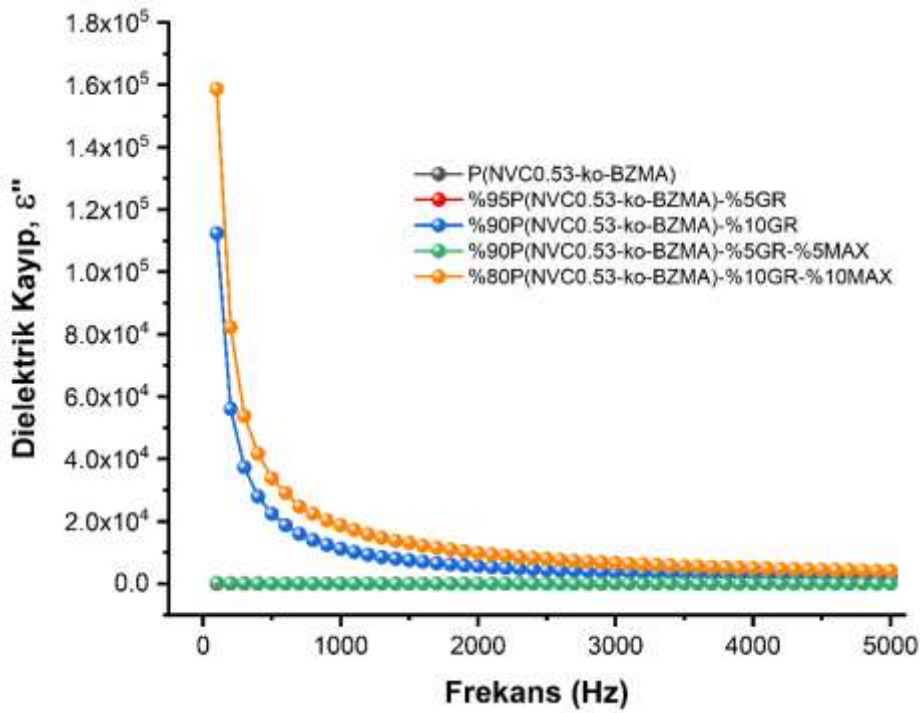
Şekil 3.19. %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği

3.4. P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin dielektrik ölçümleri

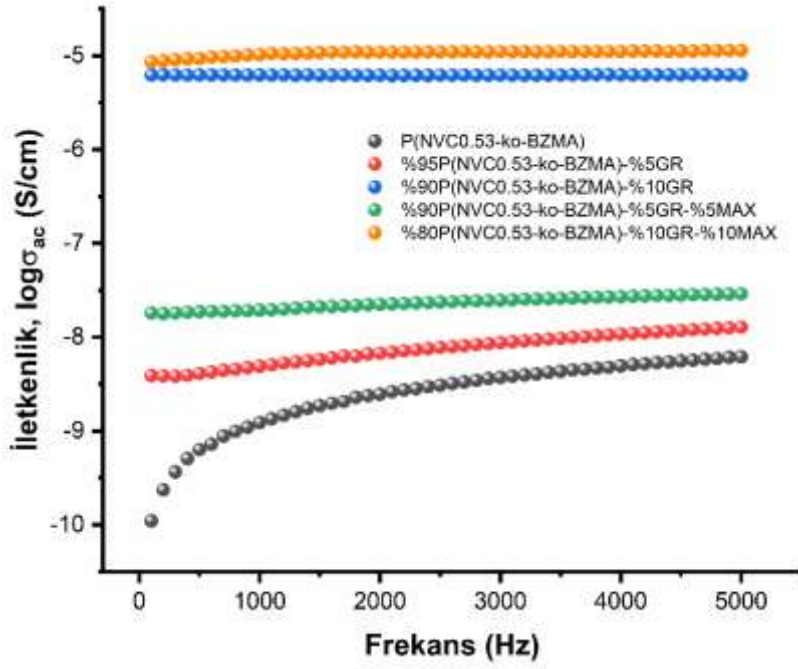
P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin ve polimerin grafit-grafit/MAX ile katkılanmış kompozitlerinin dört ton basınç altında pelletleri hazırlandı, kalınlıkları ölçüldü ve dielektrik ölçümleri yapıldı. Dielektrik ölçümleri oda sıcaklığında QuadTech 7600 LRC Empedans Analizatörü cihazı ile alındı. Malzemelerin dielektrik sabitleri (ϵ') 100 Hz ile 5 kHz frekans aralığında ölçülerek ϵ' -Frekans grafiği çizildi ve grafik Şekil 3.20'de verildi. Dielektrik kayıp faktörü (ϵ'')-Frekans grafiği Şekil 3.21'de, İletkenlik-Frekans grafikleri ise Şekil 3.22'de verildi. Polimer ve kompozitlerin oda sıcaklığında 1 kHz deki dielektrik ölçüm sonuçları Tablo 5'de özetlendi.



Şekil 3.20. P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



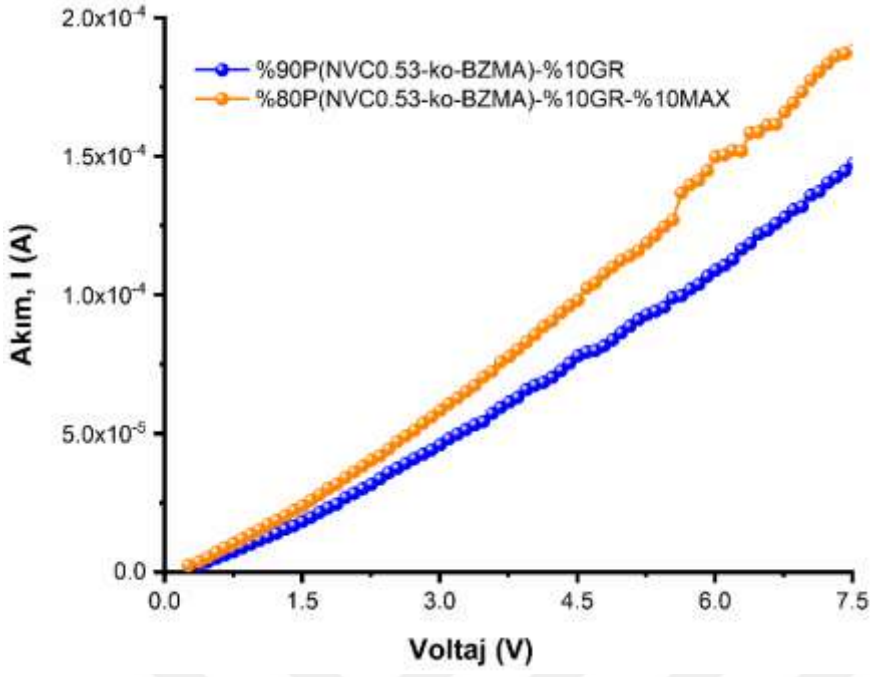
Şekil 3.21. P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



Şekil 3.22. P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin AC iletkenliğinin frekansla değişim grafiği

Tablo 3. 5. P(NVC0.53-ko-BZMA) ve kompozitlerinin 25 °C de 1 kHz’de ki dielektrik özellikleri

Polimer Kompozit	Dielektrik Sabiti (ϵ')	Dielektrik Kaybı(ϵ'')	$\log \sigma_{ac}$ (S/cm)
P(NVC0.53-ko-BZMA)	2.22	0.061	-8.91
%95P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR	4.98	7.29	-8.30
%90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR	12.31	11201	-5.20
%90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR-%5MAX	8.13	33	-7.71
%80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX	9.71	18695	-4.98



Şekil 3.23. %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitlerinin akım-voltaj grafiği

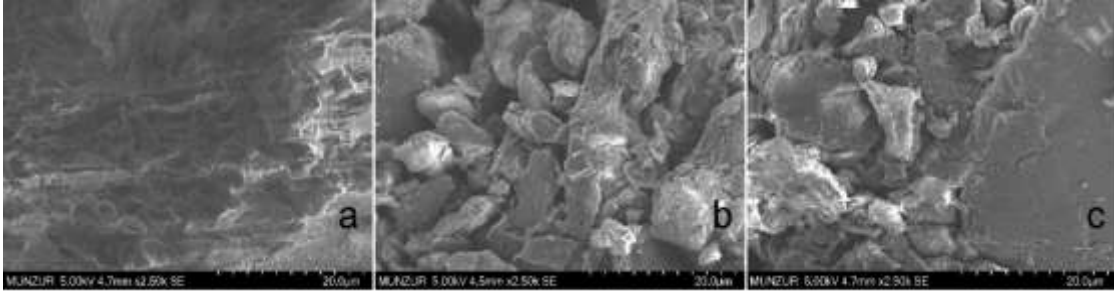
4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada N-vinil karbazol (NVC) ile benzil metakrilat (BZMA) monomerlerinden serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile P(NVC-ko-BZMA) kopolimeri ve bu kopolimerin grafit(GR)/MAX ile kompozitleri sentezlendi. Kopolimerin bileşimi ¹H-NMR spektrumu ile belirlendi ve bileşimde molce %53 oranında NVC-%47 oranında da BZMA birimlerinin olduğu tesbit edildi. Bu kopolimerden, ağırlıkça dört farklı oranda %95P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR-%5MAX, %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX olmak üzere kompozitleri hazırlandı ve yapısal karakterizasyonları yapıldı. Yüzey morfolojisi ve termal özellikleri incelendi. Hem kopolimerin hem de %80P(NVC0.53-ko-BZMA)/%10GR/%10MAX kompozitinin FWO ve KAS yöntemlerine göre termal bozunma aktivasyon enerjileri hesaplandı. Dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü, iletkenlik ve yarı iletken özellikleri araştırıldı.

Şekil 3.2'de verilen kopolimere ait FT-IR spektrumunda, 3032 ile 3064 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler, 2937-2978 cm⁻¹ arası alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler, 1721 cm⁻¹ de bulunan ester karboniline ait pik, 1331 cm⁻¹ de vinilidene ait pik ve 1158-1220 cm⁻¹ de (-C=O)-O-C grubuna ait pikler kopolimerin sentezlendiğini gösteren karakteristik piklerdir. Ayrıca, spektrumda 1635 cm⁻¹ civarında monomerlerden kaynaklı CH₂=CH'a ait bir pikin bulunmaması kopolimerin elde edildiğine işaret etmektedir. Şekil 3.1'de verilen kopolimere ait ¹H-NMR spektrumunda 6.5 ve 5.5 ppm'de vinilik protonları işaret eden sinyallerin olmaması ise yine kopolimerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Şekil 3.3'de verilen kopolimerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüsü, gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Şekil 3.4'de verilen DSC eğrisinden, kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 101.74 °C olarak belirlenmiştir. Literatürde benzil metakrilat polimeri için camsı geçiş sıcaklığı 59 °C iken bu değer N vinil karbazolün polimeri için 227 °C olarak belirlenmiştir (Worzakowska M., 2016; Pearson J. M. ve Stolka M., 1981). P(NVC-ko-BZMA) kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı, P(NVC) ve P(BZMA) homopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları aralığında bulunmuştur.

Şekil 3.5'de verilen kompozitlerin FT-IR spektrumları, kopolimerin spektrumunda gözlenen bütün pikleri içermektedir. Ancak, kopolimerdeki pikler, kompozitlerin spektrumlarında kayma göstermiş ve piklerde yayvanlaşma olmuştur. Bu durum katkılamının gerçekleştiğini ifade etmektedir. Şekil 3.6'da verilen %90P(NVC0.53-ko-

BZMA)-%10GR kompozitine ait XRD spektrumunda gözlenen $2\theta=26.5^\circ$ deki güçlü sinyal grafitte ait karakteristik sinyalidir. Şekil 3.7’de verilen %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitine ait olan XRD spektrumunda gözlenen $2\theta=26.5^\circ$ deki sinyal yine grafitte ait olup, $2\theta=33.8^\circ$, 36.5° , 41.6° MAX fazından (Ti_3AlC_2) kaynaklanan sinyallerdir. MAX fazı, $2\theta=38.8^\circ$ de en güçlü ve karakteristik sinyalini vermiştir. Kompozitlerin XRD spektrumlarındaki grafit ve MAX fazına ait karakteristik sinyaller, katkılamının gerçekleştiğini ifade etmektedir. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’da sırasıyla kopolimere katılan %10 GR ve %10GR/%10MAX kompozitlerin SEM görüntüleri, kopolimerin SEM görüntüleriyle karşılaştırıldığında yüzey morfolojisindeki belirgin değişiklikler katkılamının gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.1). Polimer, grafit ve MAX fazı katkılamasından sonra pürüzlü ve katmanlı bir hal almıştır.



Şekil 4.1. Örneklerin 20 µm de SEM görüntüleri a) Kopolimer b) %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR c) %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX

Şekil 3.10’da kompozitlerin DSC eğrileri verilmiştir. Bütün kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları, kopolimerin camsı geçiş sıcaklığından yüksektir. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı $101.74^\circ C$ iken, %95P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR kompozitinin $102.11^\circ C$, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR kompozitinin $102.72^\circ C$, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR-%5MAX kompozitinin $103.50^\circ C$, %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX $103.70^\circ C$ olarak bulunmuştur ve bu değerler Tablo 3.1’de verilmiştir. Kademeli olarak arttırılan grafit-grafit/MAX miktarlarıyla orantılı olarak camsı geçiş sıcaklıkları artmıştır. Bu davranış katkılama malzemelerinin kopolimer zinciri içerisinde, zincirin hareket kabiliyetini bir miktar azalttığını dolayısıyla polimerin serbest hacmini düşürdüğünü ve kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarını arttırdığını göstermektedir. En

yüksek camsı geçiş sıcaklığı değeri polimere ağırlıkça %10GR-%10 MAX ın birlikte katkılındığı kompozite aittir ve 103.70 °C dir.

Şekil 3.11’de sentezlenen kopolimerin ve farklı oranlarda grafit-grafit/MAX ile katkılanmış olan kompozitlerinin 10 °C/dak ile alınan termal bozunma termogramları karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve Tablo 3.2 de verilmiştir. Kopolimerin başlangıç bozunma sıcaklığı 330 °C iken, kompozitlerin hepsinde başlangıç bozunma sıcaklığı düşmüştür. Başlangıç bozunma sıcaklıkları kompozitlerde; %95P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR için 291 °C, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR için 307 °C, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR-%5MAX için 293 °C, %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX için 318 °C olarak bulunmuştur. En düşük başlangıç bozunma sıcaklığı polimere ağırlıkça %5 grafit katkılanan kompozite aittir ve 291 °C dir. Polimerik malzemelerin termal kararlılığı için %50 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklığı dikkate alacak olursak; kopolimer için bu değer 398.5 °C iken, %95P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR kompozitinde 390.5 °C, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR-%5MAX kompozitinde 397.5 °C olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar kopolimere katkılanan %5 grafitin ve %5grafit/%5MAX’ın, kopolimerin termal kararlılığını sırasıyla 1 °C ile 8 °C azalttığını göstermiştir. Diğer taraftan termal kararlılık %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR kompozitinde 399 °C, %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinde 401.5 °C olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar kopolimere katkılanan %10 grafit ve %10 grafit/%10 MAX ın, kopolimerin termal kararlılığını sırasıyla 0.5 °C ile 3 °C arttırdığını göstermiştir. Kompozitler arasında en az atık miktarına sahip olan %5 grafit katkılanan %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR kompozitidir. Bu kompozitin atık miktarı %11.56 dır. %10grafit katkılanan kompozitin atık miktarı %13.76 olup, grafit ve MAX’ın beraber katkılındığı %5GR/%5MAX içeren kompozitin atık miktarı %17.88 ve %10grafit/%10MAX içeren kompozitin atık miktarı ise %27.6 dır. Katkılama yapılan grafit ve grafit/MAX oranları arttıkça atık yüzdeside artmıştır. En düşük atık miktarı an az grafit katkılanması yapılan kompozitdedir. En yüksek atık bırakan kompozit ise grafit/MAX katkılanması en yüksek miktarda olan kompozitdir. Katkılama malzemelerinin yüksek sıcaklıklara dayanımının olduğunu düşündüğümüzde bu sonuçlar olasıdır.

Çalışmada sentezlenen P(NVC0.53-ko-BZMA) polimerinin ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitinin aktivasyon enerjisi hesaplamaları FWO ve KAS yöntemi ile yapılmıştır. Bunun için Şekil 3.12 de kopolimere, Şekil 3.16 da %10GR/%10MAX katkılamasının yapıldığı kompozite ait 5 °C/dak, 10 °C/dak, 15 °C/dak,

20 °C/dak ile alınan TGA eğrileri kullanılmıştır. Kopolimer için elde edilen veriler ile Şekil 3.13'de FWO ve Şekil 3.14'de KAS yöntemlerine göre çizilen termal bozunma aktivasyon enerjisi grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanılarak, kopolimer için aktivasyon enerjileri FWO ve KAS yöntemine göre sırasıyla 178.3 kJ/mol ve 176.6 kJ/mol olarak belirlenmiştir ve Tablo 3.3'de verilmiştir. Dönüşüm grafiği Şekil 3.15'de verilmiştir ve kopolimer için ortalama aktivasyon enerjisine en yakın değer FWO ve KAS yönteminin ikisinde de 0.3 lük dönüşüm değerinde elde edilmiştir. Polimerin %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompoziti için ise Şekil 3.17'de FWO ve Şekil 3.18'de KAS yöntemlerine göre çizilen grafiklerinin eğimleri kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri FWO yöntemine göre 158.2 kJ/mol, KAS yöntemine göre ise 155.5 kJ/mol olarak bulunmuş ve Tablo 3.4'de verilmiştir. Kompozit için Şekil 3.19'da aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği verilmiş ve ortalama aktivasyon enerjisine en yakın değer 0.3 lük dönüşüm değerinde elde edilmiştir. Kopolimere, grafit ve MAX fazı katıldıktan sonra aktivasyon enerjisi değerleri düşmüştür. Literatürde, grafit katılanmış polimer kompozitlerinin saf polimere göre aktivasyon enerjisi değerlerinin düştüğü rapor edilmiştir (Biryant ve Demirelli, 2019).

Çalışmada sentezlenen kopolimer ve kompozitlerin dielektrik özellikleri incelenmiş ve 25 °C de 1 kHz deki dielektrik özellikleri Tablo 3.5 de verilmiştir. Polimer ve kompozitlerinin dielektrik sabitleri oda sıcaklığında 100 Hz ile 5 kHz aralığında ölçülmüş ve Şekil 3.20 de bütün örneklerin dielektrik sabitinin frekansa karşı grafiği verilmiştir. Saf polimerin 25 °C ve 1 kHz de dielektrik sabiti (ϵ') 2.22 iken, kompozitlerin dielektrik sabitleri; %95P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR için 4.98, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR için 12.31, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR-%5MAX için 8.13 ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX için 9.71 olarak bulunmuştur. Özellikle %10 grafit katılanması ile polimerin dielektrik sabiti 5.5 kat artmıştır. Bu artışlar dielektrik kaybında da geçerlidir (Şekil 3.21). Saf polimerin 1 kHz de dielektrik kaybı (ϵ'') 0.061 iken kompozitlerin dielektrik kayıpları; %95P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR için 7.29, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR için 11201, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR-%5MAX için 33 ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX için 18695 olarak bulunmuştur. Özellikle %10 grafit içeren kompozitlerin dielektrik kayıpları ciddi bir artış göstermiştir. Sonuç olarak, kompozitlerde grafit ve MAX oranı arttıkça dielektrik sabiti ve dielektrik kaybında makul düzeyde artışlar olmuştur. Dielektrik özelliklerdeki bu

artışlar, uygulanan elektriksel alan yönünde kompozitlerin düşük frekanslarda iyi polarize olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.22 de polimer ve kompozitlerin \log_{ac} -Frekans grafiği ve Tablo 3 te oda sıcaklığında 1 kHz deki iletkenlik değerleri verilmiştir. Saf polimerin iletkenliği -8.91 iken, kompozitlerinden %95P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR için bu değer -8.30, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR için -5.20, %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%5GR-%5MAX için -7.71 ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX için -4.98 olarak bulunmuştur. Polimerin kompozitlerinde, katkılama malzemeleri olarak kullanılan grafit ve MAX, iyi yarı iletken özellik gösteren malzemelerdir. İletkenlikteki artış, katkılama malzemelerinin polimer matrisinde homojen bir dağılım göstermesi ve iletken bir yol açmasıyla açıklanabilir. Bundan dolayı iletkenlikte artış meydana gelmiş ve bu artış özellikle katkılanan grafit ve MAX miktarlarının artmasına bağlı olarak gerçekleşmiştir. (Jayamani ve ark., 2018; Li ve ark., 2015). Şekil 3.23 de verilen %90P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR ve %80P(NVC0.53-ko-BZMA)-%10GR-%10MAX kompozitlerine ait Akım (I)-Voltaj (V) grafiği incelendiğinde ise artan voltaj ile birlikte akımında arttığı ve bu kompozitlerin yarı iletken özelliğe sahip olduğu söylenebilir.

Bu tez çalışması, sentezlenen P(NVC0.53-ko-BZMA) kopolimerine, grafit-MAX katkılaması yapılarak hazırlanan kompozitlerinin, termal, dielektrik, iletkenlik özelliklerini ortaya koymayı ve en az bir yarı iletken malzeme hazırlamayı hedeflemiştir. Literatürde daha önce böyle bir çalışmaya rastlanılmamış olması açısından özgün bir değere sahiptir. Bu bağlamda sonuçlar dikkate alınarak malzemelerin termal, dielektrik ve iletkenlik davranışları geliştirilebilir. Ayrıca, yarı iletken olarak belirlenen kompozitlerin sahip olduğu dielektrik ve elektrik özellikler, elektronik devre elemanlarının hazırlanmasında kullanılma potansiyeline sahip olabilir.

5. KAYNAKLAR

- Akkurt, S.**, 1991. Plastik malzeme bilgisi, 4th ed., Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Alakara, Ş.**, 2006. Azobisizobütironitril başlatıcısı ile poli (etilen teraftalat) liflere metakrilamidin açılanması, *Yüksel Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Alegaonkar, P.S., Mandale, A.B., Sainkar, S.R., Bhoraskar, V.N.**, 2002. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms, 194, 281.
- Altun, Ö.**, 2013. Kalgon esaslı metakrilat monomerinin, homo ve kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, *Yüksel Lisans Tezi*, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.
- Ameen, S., Ali, V., Zulfequar, M., Haq, M.M., Husain, M.**, 2007. Electrical conductivity and dielectric properties of sulfamic acid doped polyaniline, *Current Applied Physics*, 7, 215-219.
- Anasori B., Gogotsi Y.**, 2019. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) Structure, Properties and Applications Vol. 416, Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-19026-2>.
- Bahattin, B.**, 1994. “Polimer Kimyası”, 2. Baskı, ODTÜ-Ankara.
- Barim, E.**, 2022. Synthesis, Characterization, Optical and Thermal Properties of P(NVC-co- BZMA) Copolymer and Its ZnO Composites. *Gazi University*, 9(4), 526-536., Doi:10.54287/gujisa.1199767
- Barsoum, M. W., El-Raghy, T.**, 2001. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials: Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight, *Am. Sci.*, 89, 334-343.
- Barsoum, M. W., ve Radovic, M.**, 2004. in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Oxford, p. 1-16.
- Basan, S.**, 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları. No:88, Sivas.
- Baskaran, R., Selvasekarapandian, S., Hirankumar, G., Bhuvanewari, M.S.**, 2004. Vibrational, ac impedance and dielectric spectroscopic studies of poly(vinylacetate)-*N,N*-dimethylformamide-LiClO₄ polymer gel electrolytes, *Journal of Power Source*, 134, 235-240.
- Baysal, B.**, 1994. Polimer Kimyası, ODTÜ, Ankara, 321.
- Bergman, D.J., Stroud, D.**, 1992. The physical properties of macroscopically inhomogeneous media, *Solid State Phys.*, 46,148.

- Biryant, F., Demirelli, K.,** 2019. Thermal decomposition, kinetics and electrical measurements of Poly(3-Acetamidopropyl Methacrylate)/graphite composites, *Ferroelectrics*, 550 (1), 51-75.
- Bostan, B.,** 2003. Alüminyum-Karbon Tozlarından Mekanik Alaşım ve Sonrası İşlemlerle Al₄C₃ Sentezlenmesi, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Boztuğ, A., Basan, S.,** 2007. The modification and characterization of maleic anhydride-styrene-methyl methacrylate terpolymer by poly(ethylene adipate). *J. Molec. Struct.*, 830(1-3), 126-130.
- Chang, L.L.Y.,** 2002. Industrial mineralogy materials, processes and uses, PrenticeHall Inc.; s.129-142.
- Chern, Y.T., Huang, C.M.,** 1998. Synthesis and Characterisation of a new polyimides derived from 4,9-diaminodiamantane, *Polymer*, **39**, 6643.
- Choa, Y-S., Shim, M-J., Kim, S-W.,** 1998. Thermal degradation kinetics of PE by the Kissinger equation. *Materials Chemistry and Physics, Materials Science Communication*, 52, 94-97.
- Azina, C., Badie S. , Litnovsky A. , Silvestroni L. , Sani E. , Julian J.G.,** 2023. Optical properties and corrosion resistance of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, and Cr₂AlC as candidates for concentrated solar power receivers, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 259, 112433.
- Çuhadaroğlu D.,** 2018. Grafit: Bir genel değerlendirme, *Süleyman Demirel Teknik Bilimler Dergisi*
- Davis, K., O'Malley, J., Paik, H.J., Matyjaszewski, K.,** 1997. Polym.Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., **38**, 687.
- Demirelli, K., Abubakar, A. M., Ahmad A. A., Bağcı, E.,** 2022. The effect of end group and graphene on dielectric properties and thermal degradation of poly(benzyl methacrylate) prepared by ATRP method, *Polymer Bulletin*, doi:[10.1007/s00289-021-04003-2](https://doi.org/10.1007/s00289-021-04003-2).
- Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M.,** 2004. Thermal Degradation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization , *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 43, 4, 1245-1263.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gardini, G.P.,** 1979. Electrochemical polymerization of pyrrole, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14, 635-636.
- Dilip, K., Pradhan, R. N. P., Choudhary, B. K. Samantaray.,** 2008. Studies of structural, thermal and electrical behavior of polymer nanocomposite electrolytes, *Polym. Letters*, 9, 630-638.
- Dubertret, B.T., Heine, M. Terrones.,** 2015. The Rise of Two-Dimensional Materials, *ACS Publications*, 48, 1-2, <https://doi.org/10.1021/ar5004434>.

- Ehrenstein, Gw., Riedel, G., Trawiel, P.,** 2004. Thermal Analysis of Plastics, Germany.
- El-hoshoudy, A. N. M. B.,** 2018. *Emulsion polymerization mechanism*. Recent research in polymerization, 1.,3-15
- Erol, İ.** 2002. 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3 Trisüstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Fessenden, R.J. ve Fessenden, J.S.,** 1992. Organik Kimya, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara, 1170 sA.
- Flynn, J. H., Wall, L. A.,** 1967. A Quick, Direct Method for The Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4, 323-328.
- Friedrich, K.,** 1986. Wear of reinforced polymers by different abrasive counterparts. Friction and wear of polymer composites, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis C.,** 1990. Polyaniline: A historical survey, *Synthetic Metals*, 36, 139-182.
- Ghosh, D., ve Biswas, M.,** 2009. NanoZnO initiated polymerization of N-vinylcarbazole (NVC) and evaluation of a poly(N-vinylcarbazole)-ZnO nanocomposite, *Journal of Polymer Research*, 16, 245-254. doi:[10.1007/s10965-008-9223-1](https://doi.org/10.1007/s10965-008-9223-1).
- Gordon ve Breach., Worzakowska M.,** 2016, Starch-g-poly(benzyl methacrylate) copolymers Characterization and thermal properties, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124, 1309-1318. doi:[10.1007/s10973-016-5328-7](https://doi.org/10.1007/s10973-016-5328-7).
- Goumri, M., Hatel, R., Ratier, B. ve Baitoul, M.,** 2020. Optical and electrical properties of poly (N-vinylcarbazole)/grapheneoxide nanocomposites for organic semiconductor devices, *Applied Physics A*, 126, 647. doi:[10.1007/s00339-020-03812-y](https://doi.org/10.1007/s00339-020-03812-y).
- Graffin, G.D.,** 1983.“Graphite”, Industrial minerals and rocks(nonmetallics other than fuels); Lefond, S.J., *Society of Mining Engineers of The American Institute of mining, Metallurgical and petroleum engineers*, Fifth Edition, Inc., New York, 2, 757-773.
- Gupta, A., Goyal, R.K.,** 2019. Electrical properties of polycarbonate/expanded graphite nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 136 (13), 47274
- Gurevich, V.,** 2006. Electric Relays Principles and Applications, *Taylor Francis Group*, 49-89.
- Heeger, A.J.,** 2001. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, *Rev. Mod. Phys.* 73 681.
- Isusi, M., Rodri'guez, M., Garay, T., Vilas, J. L. & Leo'n, L. M.** 2006. Thermal properties of copolymers of N-vinylcarbazole with acrylic and methacrylic

monomers, *Journal of Macromolecular Science-Physics B*, 41, 241–253. doi:[10.1081/MB-120003083](https://doi.org/10.1081/MB-120003083).

Isusi, M., Rodr guez, M., Lopez, I., ve Leo'n, L.M., 1997. Synthesis and characterization of the N-vinylcarbazole-methyl methacrylate and N-vinylcarbazole-methyl acrylate copolymer systems thermogravimetric study, *Polymer Journal*, 29, 843–847. doi:[10.1080/10601320600740173](https://doi.org/10.1080/10601320600740173)

Jayamani, E., Peng, T.C., Bakri, M.K.B., Kakar, A., 2018. Comparative Analysis on Dielectric Properties of Polymer Composites Reinforced With Synthetic and Natural Fibers, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 1-16.//

Kazancı, A., 2010. Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Kataliz r  zelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek lisans*,  ukurova niversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Kissinger, H. E., 1957. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.*, 29, 1702-1706.

Koroliov, Anton ve ark., 2019. Terahertz time-domain spectroscopy of graphene nanoflakes embedded in polymer matrix, *Applied Sciences- Basel*, 9 (3), 391 doi:[10.3390/app9030391](https://doi.org/10.3390/app9030391).

K roğlu, A. M., 2006. Oksim Esteri Taşıyan Yeni Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Stirenle Kopolimerizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Kukureka S.N., Hooke C.J., Rao M., Liao P., Chen Y.K., 1999. The effect of fibre reinforcement on the friction and wear of poliamide 66 under dry rollingsliding contact, *Tribol Int*, 32, 107-16.

Kurt, A. 2017. Kumarin Yan Grup İçeren Poli(3-Benzoil Kumarin-7-il-Metakrilat) Homopolimerinin Termal Bozunma Kinetiği. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(4), 113-121.

Li, H., Chen, Z., Liu, L., Chen, J., Jiang, M., Xiong, C., 2015. Poly(vinylpyrrolidone)-coated graphene/poly(vinylidene fluoride) composite films with high dielectric permittivity and low loss, *Compos. Sci. Technol.*, 121, 49-55.).

Li, Y., Fan, M., Wu, K., Yu, F., Chai, S., Chen, F., Fu, Q., 2015. Polydopamine coating layer on graphene for suppressing loss tangent and enhancing dielectric constant of poly(vinylidene fluoride)/graphene composites, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufac.* 2015, 73, 85-92.

Liu X., Dai X., Boyko W., Fleischer A. S., Feng G., 2022. Surfactant-mediated synthesis of monodisperse Poly(benzyl methacrylate)-based copolymer microspheres, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 633, 127870. doi:[10.1016/j.colsurfa.2021.127870](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127870).

- MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Halpern, M., Huang, W.S., Mu, S.L., W. Wu N.L.D., Yaniger, S.I.**, 1985. Polyaniline-Interconversion of Metallic and Insulating Forms, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 173-180.
- Mahmood, M.A., Rasheed, I., Ayman, T., Rasheed, S., Munir, S., Ajmal, P. O., Agboola, M. F., Warsi, M, Shahid.,** 2021. Synthesis of Ultrathin MnO₂ Nanowire-Intercalated 2D-MXenes for High-Performance Hybrid Supercapacitors, *Energy & Fuels*, 35, 4, 3469-3478, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03939.)
- Matsushiro, K., Oda, T.**, 1974. Nippon synthetic chemical industry, *Jap. Pat.*, 74, 466.
- Mohamed, R.I.**, 2000. AC conductivity and dielectric constant of poly(vinyl alcohol) doped with MnSO₄, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1357-1361.
- Naguib, M.**, 2011. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂. *Adv. Mater.*, 23, 4248–4253.
- Okamoto, Y., Oike, H., Yonezawa, N.**, 2011. Recent researches on construction of artificial helical polymers practical molecular design methodology by the factors for inducing and maintaining helical structures on the basis of classification of main chain skeletons, *Tcchemicals*, 145, 2-18.
- Özkazanç, E.**, 2005. PVDF(Poli(Vinilidin Florür))’de moleküler yönelmenin dielektrik özellikler ve relaksasyon geçişleri üzerine etkisi, *Doktora Tezi*, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli,168812.
- Pampuch, R., Lis, J., Stobierski L., Tymkiewicz, M., J.**, 1989. Solid combustion synthesis of Ti₃SiC₂, *Eur. Ceram. Soc.*, 5, 283- 287.
- Pathah, R.**, 2019. “Improved thermomechanicaland electrical properties of reduced graphene oxide reinforced polyaniline- dodecyl benzenesulfonicacid/ nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 533, 548-560.
- Pearson J. M., Stolka, M.**, 1981. Poly(N-vinylcarbazole), Polymer Monographs, New York,
- Penwell R.C., Prest W.M.**, 1978. Orientation in poly(N-vinylcarbazole) by melt extrusion, *Polymer*, **19**, 537.
- Pierson, H.O.**, 1996. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Noyes Publications., Westwood, NJ.
- Pierson, H.O.**, 1993. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes properties, processing and applications, *Noyes Publications*.
- Pious, C., ve Thomas, S., 2016.** Polymeric materials—structure, properties, and applications, Printing on Polymers: William Andrew Publishing, 21-39.
- Saçak, M.**, 2005. Polimer Kimyası, 4th ed ,Gazi Yayınevi, Ankara, 259-337.

- Saçak, M.**, 2008. Polimer Kimyasına Giriş, Ankara: A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
- Seymour, R.**, 2012. Applications of Polymers (Softcover reprint of the original 1st ed. 1988, Springer.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J.**, 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578-580.
- Skoog, DA., Leary, JI.**, 1992. Principles of Instrumental Analysis, 4th ed., Saunders College Publishing, New York.
- Soccio, M., Nogales, A., Lotti, N., Murani, A., Ezquerra, T.A.**, 2007. The β relaxation as a probe to follow real-time polymer crystallization in model aliphatic polyesters, *Polymer*, 48, 4742-4750.
- Sokol, M.V. Natu, S. Kota, M.W.**, 2019. Barsoum, On the chemical diversity of the MAX phases, *Trends Chem.* 1 (2), 210–223, <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>.
- Sroog CE.**, 1991. *Prog Polym Sci*, 16, 561e694.
- Street, G.B., Clarke, T.C.**, 1981. *IBM J. Res. Dev.* 25 51.
- Tager A.**, 1978. Physical Chemistry of Polymers, 3rd ed., Mir Publishers, Moscow.
- Tan, C.K., Blackwood, D.J.**, 2000. *Sens. Actuators B* 71 184.
- Trivedi, D.C., Dhawan, S.K.**, 1993. *Synth. Met.* 59 267.
- Tul Ain, Q.S. Haq, H. Alshammari, A.M., Al-Mutlaq, M. A., Anjum, N.**, 2019. The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 10, 901–911, <https://doi.org/10.3762%2Fbjnano.10.91>
- Ünal, H.**, 2015. Influence of wax content on the electrical, thermal and tribological behaviour of a polyamide 6/ graphite composite. *J. Polym Eng* 2016; 36(3): 279-286 Doi 10.1515/Polyeng-2014-0361.
- Wei H.M., J.P. Zou.**, 2023. The decomposition behavior of Ti₃AlC₂ in the Cu-graphite system 351:135104
- Wen-Juan Wang., Cui-Wei Li., Ke-Pi Chen.**, 2013. Electrical, dielectric and mechanical properties of a novel Ti₃AlC₂/epoxy resin conductive composites 110: 61–64
- Yildiz, A., Genç, Ö.**, 1993. Enstürmental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 975-491-028-6.