

Atf İçin: Barım, E. (2025). NVC-EMA Kopolimerinin ve Grafit ile Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özellikleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 204-216.

To Cite: Barım, E. (2025). Preparation, Characterization, Thermal, and Dielectric Properties of NVC-EMA Copolymer and Composites with Graphite. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 204-216.

NVC-EMA Kopolimerinin ve Grafit ile Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özellikleri

Esra BARIM

Öne Çıkanlar:

- Kopolimer sentezi
- Kompozit
- Termal özellikler ve termal bozunma kinetiği
- Dielektrik

Anahtar Kelimeler:

- N-vinil karbazol
- Etil metakrilat
- Grafit
- Termal analiz
- Dielektrik özellikler

ÖZET:

Bu çalışmada, işlenebilirlik ve termal kararlılık gerektiren uygulamalar için polimer kompozit malzemeler çalışılmıştır. Aynı zamanda, enerji depolama uygulamaları için dielektrik özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla poli(N-vinil karbazol-ko-etil metakrilat), P(NVC-ko-EMA), kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiş, termal ve dielektrik özelliklerini geliştirmek için grafit (GR) ile kompozitleri hazırlanmıştır. Kopolimerin bileşimi ¹H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiş, yapılan hesaplamalar bileşiminde %56 NVC ile %44 EMA birimlerinin olduğunu ortaya koymuştur. P(NVC0.56-ko-EMA) ve kompozitlerinin DSC analizleri, polimerin 119.98 °C olan camsı geçiş sıcaklığının, grafit eklenmesi ile düştüğünü göstermiştir. TGA analizlerinde, polimere kıyasla grafit katkılı kompozitlerin termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Hem kopolimerin hem de ağırlıkça %10 grafit içeren kompozitinin termal bozunma kinetiği Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemleriyle incelenmiştir. Hesaplamalar, GR katkılmasının kopolimerin termal ayrışma aktivasyon enerjisi değerini düşürdüğünü göstermiştir. Yapılan dielektrik ölçümlerinde, kompozitlerde artan GR konsantrasyonu ile dielektrik sabiti (ε') ve dielektrik kayıp (ε'') değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Preparation, Characterization, Thermal, and Dielectric Properties of NVC-EMA Copolymer and Composites with Graphite

Highlights:

- Copolymer synthesis
- Composite
- Thermal properties and thermal degradation kinetics
- Dielectric

Keywords:

- N-vinylcarbazole
- Ethyl methacrylate
- Graphite
- Thermal analysis
- Dielectric properties

ABSTRACT:

This study analyzed polymer composite materials for applications which require processability and thermal stability. At the same time, dielectric properties were investigated to determine their capacity for energy storage. For this purpose, poly(N-vinyl carbazole-co-ethyl methacrylate), P(NVC-co-EMA), copolymer was synthesized through free radical polymerization, and composites with graphite (GR) were prepared to improve its thermal and dielectric properties. The composition of the copolymer was determined with ¹H-NMR spectroscopy, and calculations indicated that 56% NVC and 44% EMA units were present in its composition. DSC analysis of P(NVC0.56-co-EMA) and its composites showed that the glass transition temperature of the polymer, which was 119.98 °C, decreased with the addition of graphite. TGA analysis confirmed higher thermal stability of graphite-doped composites compared to polymer. The thermal degradation kinetics of both the copolymer and its composite containing 10 wt% graphite were studied through utilization of the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) methods. Calculations showed that GR doping decreased the thermal decomposition activation energy values of the copolymer. In the dielectric measurements, it was determined that the dielectric constant (ε') and dielectric loss (ε'') values increased when there was a higher concentration of GR in the composites.

Esra BARIM ([Orcid ID: 0000-0003-0181-3102](https://orcid.org/0000-0003-0181-3102)), Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü/Laboratuvar Teknolojisi Programı, Tunceli, Türkiye

Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Esra BARIM, e-mail: esrabarim@munzur.edu.tr

GİRİŞ

Belirli bir alanda kullanılmak üzere, kendine özgü yapısal ve işlevsel özelliklere sahip, yeni polimer bazlı kompozit sistemleri oluşturmaya yönelik çalışmalar son yıllarda araştırmacıların ilgi odağı olmuştur (Ai ve ark., 2024; Zhang ve ark., 2024). Polimer kompozit sistemleri, polimerlere ilave edilen inorganik ve/veya organik takviye bileşenleriyle oluşturulur ve özellikleri; hem polimer malzemesinden hem de katkılanan takviye malzemesinin özelliklerinden farklıdır. Bu farklılık, kompozitin hazırlanma prosedürüne, takviye malzemesinin boyutuna, şekline ve katkılama oranına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle teknolojik uygulamalarda kullanılacak kompozit malzemelerin yapısal, mekanik, termal, elektriksel, dielektrik ve optik gibi bazı fiziksel özelliklerinin bilinmesi gerekir (Agrebi ve ark., 2020; Sarasini ve ark., 2018). Çünkü bir malzemenin termal kararlılığı önemli bir bozulma olmadan yüksek sıcaklıklara dayanabileceği ve imalat ya da kullanım sırasında yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar için kullanılabilmesi anlamına gelir. Malzemenin elektriksel alandaki davranışını belirleyen dielektrik sabiti ise elektronik bileşenlerde kullanım alanını belirleyebilir. Örneğin; düşük dielektrik sabitine sahip malzemeler genellikle elektronik kaplamalarda kullanılırken yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler genellikle enerji depolama cihazlarında kullanılır. (Maex ve ark., 2003; Yang ve ark., 2013; Mahmood ve ark., 2017). Böylece amaca uygun olarak, istenilen özellikte ki polimer matrisi ve takviye malzemesiyle hazırlanan polimer kompozitler, endüstrinin birçok alanındaki uygulamalarda kullanılabilir ve fonksiyonel cihazların geliştirilmesine olanak sağlar.

N-Vinil Karbazol (NVC) ve Etil metakrilat (EMA) monomerleri, kimyasal özellikleri bakımından hem kopolimer hem de kompozit çalışmalarında tercih edilen ticari monomerlerdir. P(NVC), heterosiklik bir yapıya sahip olan karbazolün vinil grubu (-CH=CH₂-) içeren türevidir. Yapısında bulunan karbazol grubu, bu polimerin optik ve elektronik cihazlarda kullanılabilirliğini sağlar (Lai ve ark., 2005). Polimer endüstrisinde OLED'ler, organik güneş pilleri, kaplamalar, lensler gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Bekkar ve ark., 2020). Şarj edilebilir lityum pillerinde (Michael ve Prabakaran, 2004) enerji depolama malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu kullanım alanlarına rağmen P(NVC)'ün yaklaşık 3 civarında olan düşük dielektrik sabiti (Pearson, 1990) enerji depolama uygulamalarını, 227 °C civarında olan yüksek yumuşama sıcaklığı (T_g) değeri ise (Pearson ve Stolka, 1981) işlenebilirliğini kısıtlar. Bunlar P(NVC)'ün polimerik bir malzeme olarak bazı uygulamalardaki kullanımını engelleyen önemli kusurlardır. P(EMA) ise havaya karşı dayanıklı boyaların formülasyonlarında (Dzulkurnain ve ark., 2018) yapıştırıcılarda, biyomedikal cihazlarda ve ilaçlarda kullanım alanı bulmaktadır (Ji ve ark., 2011). Polar bir yapıya sahip olup, iyi bir optik özellik sergiler. Esneklik ve iyi yapışma özelliğinden dolayı, elektrokromik cihazlarda kullanılır (Sai Prasanna ve Austin Suthanthiraraj, 2017). Ayrıca enerji depolama aygıtları için katı polimer elektrot olarak da çeşitli şekillerde kullanımı mevcuttur (Jayanthi ve ark., 2022) Literatürde dielektrik sabiti yaklaşık 3 olarak bildiren (Pearson, 1990) ve yumuşama sıcaklığı (T_g) değeri 64 °C olan (Coşkun ve ark., 2002) bu polimer düşük maliyeti, işlenebilirliği ve işlevselleştirme imkanı sunmasından dolayı polimer kompozitlerinde sıklıkla kullanılır.

Karbonun bir formu olan grafit ise, elektriksel iletkenliği, optik özellikleri, termal kararlılığı, mekanik dayanımı ve düşük maliyeti gibi özellikleri nedeni ile kompozit çalışmalarında tercih edilmektedir. Bu özellikleri nedeniyle de elektronik ve enerji depolama gibi uygulama alanlarında yer bulmaktadır (Aleksandra ve ark., 1999).

Bu çalışmada öncelikle P(NVC) homopolimerinin yüksek yumuşama sıcaklığını daha işlenebilir bir hale getirmek için EMA monomeri ile kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerin dielektrik sabitini geliştirmek ve termal kararlılığını arttırmak için GR ile kompozitleri hazırlanmıştır. Termal ve

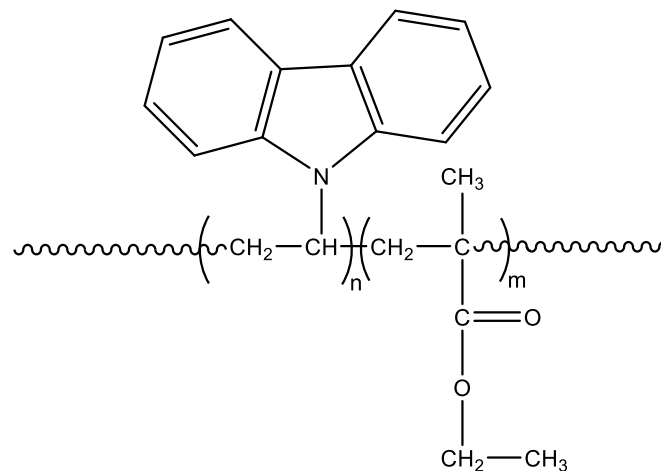
dielektrik özellikleri ortaya konulan kompozitlerin endüstriyel uygulama alanlarında işlevsel malzemeler olarak değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, literatürde P(NVC-ko-EMA) kopolimeri üzerine yapılan çalışma sayısı az olmakla birlikte (Ryttel, 1997; Isusi ve ark., 2002), P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimerinin grafit ile olan kompozitlerine ait bir çalışmaya rastlanmamıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışmada kullanılan NVC ve EMA monomerleri ile grafit, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. EMA, NaOH çözeltisi (%5'lik) ile yıkanarak kullanılmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) kloroformda kristallendirilmiş ve vakum altında kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Sigma Aldrich'den alınan ve analitik saflıkta olan 1,4-dioksan, etil alkol, diklorometan çözücülerini, işlem yapılmaksızın kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 model FT-IR Spektrofotometresi cihazından, ¹H-NMR spektrumu Bruker Avance 300 MHz NMR cihazından (CDCl₃ çözücüsü içerisinde) alınmıştır. XRD grafiği RİGAKU X-ışını Difraktometresi (XRD) cihazından, SEM görüntüsü Carl Zeiss EVO MA10 cihazından alınmıştır. Malzemelerin termal özellikleri Perkin Elmer SII 7300 model TGA/DTA ikili sisteminden ve Shimadzu DSC-60A model diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazından alınan verilerle belirlenmiştir. Dielektrik ölçümleri için FYTRONIX 9000 cihazı kullanılmıştır.

P(NVC-ko-EMA) Kopolimerinin Sentezi

P(NVC-ko-EMA) kopolimeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlendi. Belirlenen miktarlarda alınan NVC ve EMA monomerleri ile monomerlerin ağırlıkça %1'i oranında alınan AIBN bir polimerizasyon tüpü içerisine bırakıldı, 1,4-dioksan çözücüsü ile çözüldü ve azot gazından geçirilerek ağzı kapatıldı. Polimerizasyon reaksiyonu 70 °C'ye ayarlı yağ banyosu içerisinde ve 12 saat süreyle gerçekleştirildi. Elde edilen polimerin çöktürme işlemi için etil alkol kullanıldı ve polimerde monomer kalmaması için çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. P(NVC-ko-EMA) kopolimeri vakumlu etüvde 24 saat boyunca 40 °C'de kurutuldu. Beyaz renkli katı kopolimerin yapısal karakterizasyonu için FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri kullanıldı. Sentezlenen kopolimerin yapısı Şekil 1'de verildi.



Şekil 1. P(NVC-ko-EMA) kopolimeri

Kompozitlerin Hazırlanması

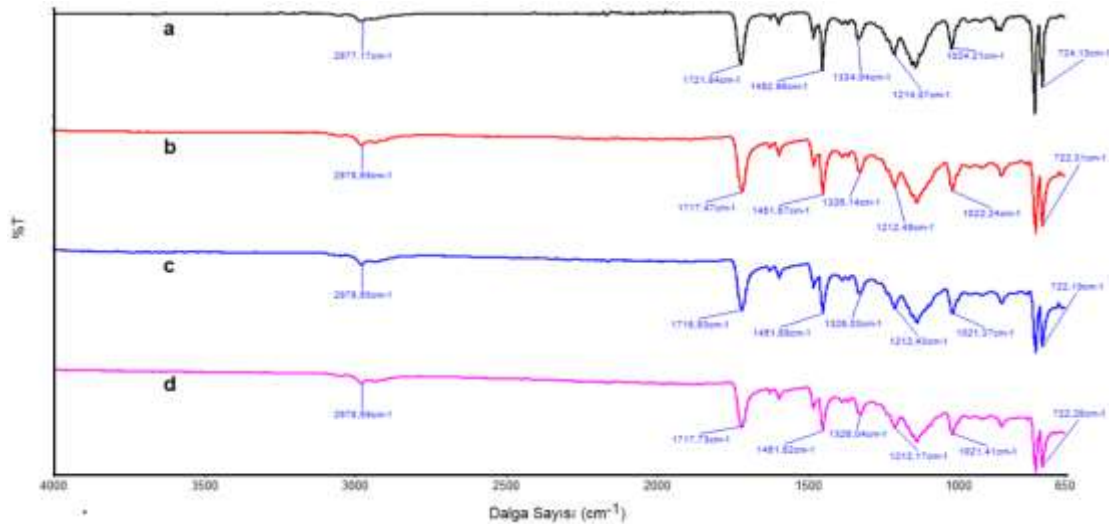
Kopolimerin ağırlıkça %5, %10 ve %15 grafit içeren üç adet kompoziti hazırlandı. %5 grafit içeren kompozit hazırlanırken, belirli miktardaki kopolimerin ağırlıkça %5'i kadar grafit diklorometan çözücüsü içerisinde bir saat süreyle dispers edildi. Kopolimer ise ayrı bir beherde diklorometan içerisinde çözüldü. Sonra dispers olan grafit çözeltisi ile kopolimer çözeltisi birleştirilerek oda

sıcaklığında beş saat süreyle manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Daha sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve vakumlu etüvde 40 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Diğer kompozitler de hazırlanırken aynı prosedür kullanıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

FT-IR Analizi

P(NVC-ko-EMA) kopolimerinin ve kompozitlerinin Şekil 2'de verilen FT-IR spektrumunda, kopolimere ait bazı karakteristik pikler dikkat çekmektedir. Bu pikler; aromatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanan 3050 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine atfedilen 2928-2980 cm^{-1} 'de, ester karbonilinden kaynaklanan 1722 cm^{-1} 'de, aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanan 1451 cm^{-1} 'de, viniliden yapısından kaynaklanan 1335 cm^{-1} 'de, (–C=O)–O–C grubundan kaynaklanan 1143-1237 cm^{-1} 'de ve mono sübstitüe aromatik halkadan kaynaklanan 724 cm^{-1} 'de bulunan piklerdir (Haldar ve ark., 2011, Barim ve ark., 2014). FT-IR spektrumunda grafitte ait bir fonksiyonel grup görülmemektedir (El-Khodary ve ark., 2014). Polimer kompozitlerinde ise, kopolimerin spektrumundaki bütün pikler görülmekle birlikte, katkılama kaymalar ve pik şiddetlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Bu durum yapılan katkılamının gerçekleştiğini göstermektedir.

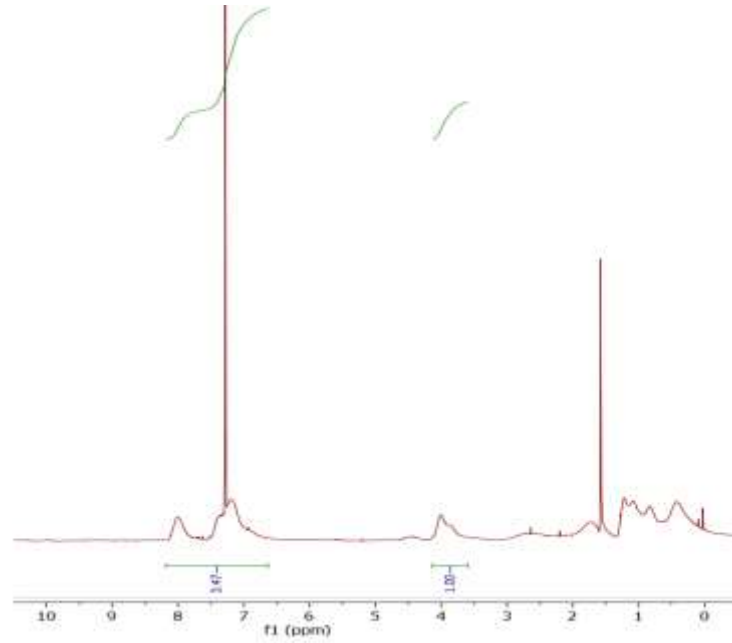


Şekil 2. a) P(NVC-ko-EMA) kopolimerinin ve b) P(NVC-ko-EMA)/%5GR c) P(NVC-ko-EMA)/%10GR d) P(NVC-ko-EMA)/%15GR kompozitlerinin FT-IR spektrumları

¹H-NMR Analizi ve Kopolimer Bileşiminin Belirlenmesi

¹H-NMR analizi

Kopolimere ait Şekil 3'de verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, polimer zincirinde bulunan CH₃ ve CH₂ protonlarına ait pikler 0.3-1.6 ppm aralığında, EMA monomerinin yapısındaki OCH₂ protonları 3.9 ppm'de ve NVC monomerinin yapısında bulunan aromatik halka protonları ise 6.5-8 ppm aralığında görülmektedir. Ayrıca ¹H-NMR spektrumunda 6.5 ve 5.5 ppm'de vinilik protonlardan kaynaklanan piklerin olmaması, polimerizasyonun gerçekleştiğine ve kopolimer içerisinde monomer kalmadığına dair önemli bulgulardır.

Şekil 3. Kopolimerin ¹H-NMR spektrumu

Kopolimer bileşiminin belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerin bileşimini belirlemek için, NVC monomerinin yapısında bulunan aromatik halka ve EMA monomerinin yapısında bulunan O-CH₂ protonlarına ait integral yükseklikleri kullanılmıştır. Kopolimerin bileşimi Eşitlik 1 ve 2'den belirlenmiştir.

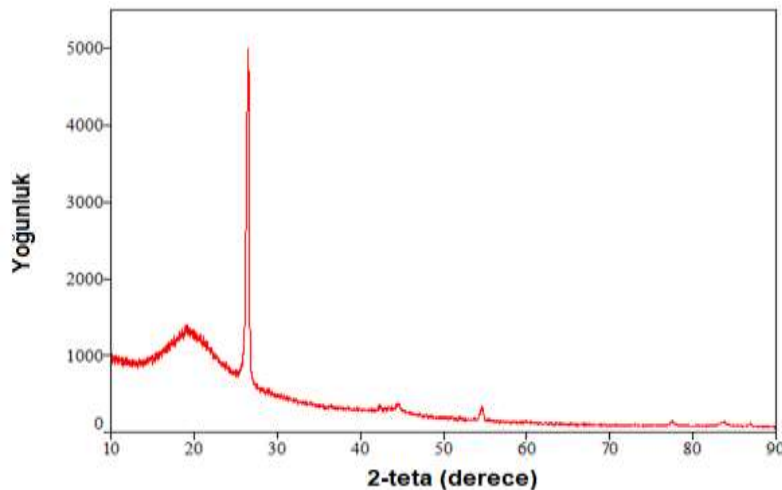
$$\frac{\text{Aromatik halka protonlarının integral yüksekliği}}{\text{OCH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{8m_1}{3m_2} = \frac{3.47}{1} \quad (1)$$

$$m_1 + m_2 = 1 \quad (2)$$

Yukarıda verilen eşitliklerde, sentezlenen kopolimer zinciri içerisinde bulunan; NVC birimlerine ait mol fraksiyonu m_1 ve EMA birimlerine ait mol fraksiyonu m_2 ile gösterilmiştir. Hesaplamalara göre; kopolimer bileşiminin %56 NVC birimleri ve %44 EMA birimlerinden oluştuğu bulunmuştur. Kopolimer P(NVC0.56-ko-EMA) olarak adlandırılmıştır.

XRD ve SEM Analizi

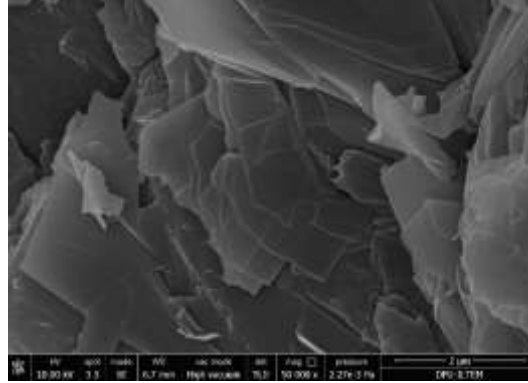
Kopolimerin %10 grafit katkılması ile yapılan kompozitinin XRD spektrumu Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. P(NVC0.56-ko-EMA)/%10GR kompozitinin XRD spektrumu

Spektrumda, 3.36 \AA karşılık gelen $2\Theta = 26.47$ derecedeki keskin pik ve 1.68 \AA karşılık gelen $2\Theta = 54.5$ derecedeki zayıf pik grafitte ait olan piklerlerdir ve literatür ile uyumludur (Ain ve ark.,2019).

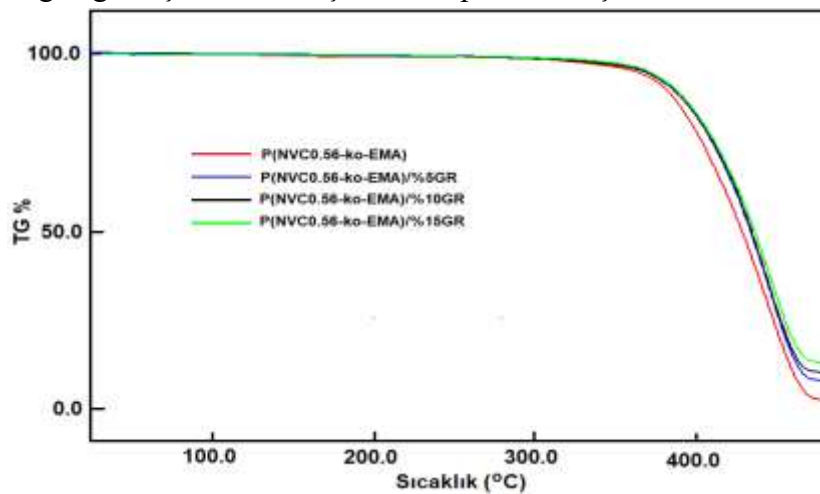
Kopolimerin, ağırlıkça %15 grafit içeren kompozitinin SEM görüntüsü kullanılarak yüzey morfolojisi incelenmiş ve 50000 büyütmede alınan yüzeyinde katmanların gözlemlendiği görüntü Şekil 5’de verilmiştir.



Şekil 5. P(NVC0.56-ko-EMA)/%15GR kompozitinin 50000 büyütmede SEM görüntüsü

Termal Analiz

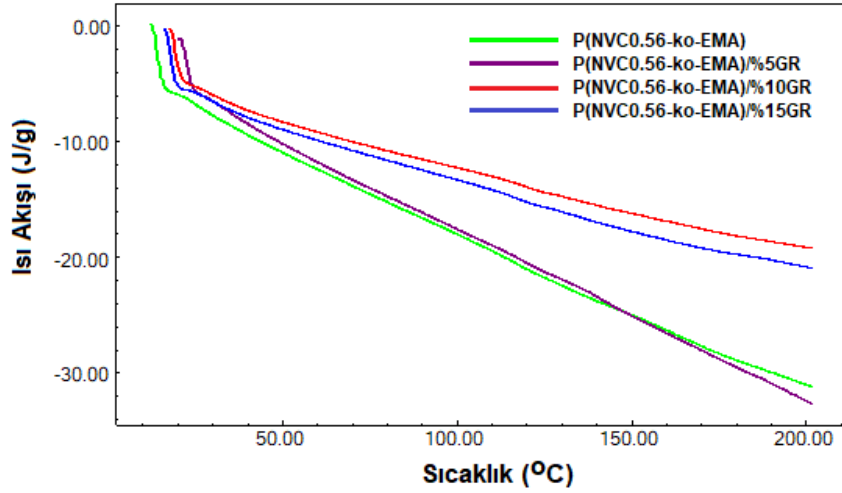
Kopolimer ve kompozitlerinin azot gazı atmosferinde, alüminyum kaplarda, $20 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ ile $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar alınan TGA eğrileri Şekil 6’da ve bu eğriler kullanılarak belirlenen veriler Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1’de, kopolimerin maksimum bozunma sıcaklığı $446.9 \text{ }^\circ\text{C}$ iken, bu değer grafit katkılması ile kompozitlerde $1\text{-}2.3 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında arttığı görülmektedir. Bu artış, katkılama malzemesi olan grafitten kaynaklanmakla birlikte kompozitdeki grafit konsantrasyonunun artmasıyla orantılı olarak artmıştır. Genel olarak polimerik malzemelerin termal kararlılığını belirlemek amacıyla %50 ağırlık kaybını işaret eden sıcaklık değerleri incelenmektedir. Kopolimerin termal kararlılık sıcaklığı $429.4 \text{ }^\circ\text{C}$ iken, bu değer kompozitlerinde grafitin etkisiyle en az $5 \text{ }^\circ\text{C}$ yükselmiştir. Kompozitlerde artan grafit konsantrasyonuna bağlı olarak termal kararlılık artmıştır. Çünkü grafit $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ‘ye kadar kararlı olan bir takviye malzemesidir ve polimer matrisiyle güçlü arayüzey etkileşimleri yapmıştır. Dolayısıyla en yüksek termal kararlılığı sergileyen ve en yüksek atık miktarına sahip kompozit, grafit oranının en fazla olduğu ağırlıkça %15 GR içeren kompozit olmuştur.



Şekil 6. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimeri ve kompozitlerinin $20 \text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$ ile alınan TGA eğrileri

Şekil 7’ de DSC eğrisi incelenen P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimerinin yumuşama sıcaklığı, P(NVC) ve P(EMA) homopolimerlerinin yumuşama sıcaklıkları aralığında bulunmuştur. Kopolimere

kıyasla, kompozitlerde Tg değeri minimal düzeyde düşmüştür. Kompozitlerde Tg değerinin düşmesi grafitin kopolimer zinciri içerisinde, zincirin serbest hacmini dolayısıyla hareket kabiliyetini arttırmasıyla açıklanabilir (Young ve Lovell, 2011; Campbell ve ark., 2000). Literatürde de bazı karbon bazlı dolgu maddelerinin, polimerin yumuşama sıcaklığını düşürdüğü rapor edilmiştir (Gökçeören ve Erbil, 2013)



Şekil 7. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimeri ve kompozitlerinin DSC eğrileri

Tablo 1. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimeri ve kompozitlerinin 20 °C/dk ile termal verileri

Polimer/Kompozit	T _g	T _{max}	10	30	50	70	90	% Atık
P(NVC0.56-ko-EMA)	119.98	446.9	383.7	410.0	429.4	444.5	461.0	2.35
P(NVC0.56-ko-EMA)/5%GR	119.44	447.9	387.7	416.5	434.4	448.7	466.5	7.86
P(NVC0.56-ko-EMA)/10%GR	118.47	448.4	385.9	417.6	435.7	449.6	-	10.28
P(NVC0.56-ko-EMA)/15%GR	118.35	449.2	387.0	418.6	437.1	452.0	-	12.98

T_{max}: Maximum bozunma sıcaklığı

Termal bozunma aktivasyon enerjilerinin hesaplanması

Polimerlerin bozunma süreçlerinin anlaşılması için farklı ısıtma hızlarında alınan TGA eğrilerinden termal bozunma kinetik verileri elde edilir. Böylece polimerlerin aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanır. Bu hesaplama için temelinde Arrhenius denklemi (Eşitlik 3) olan çeşitli metotlar kullanılmaktadır.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (3)$$

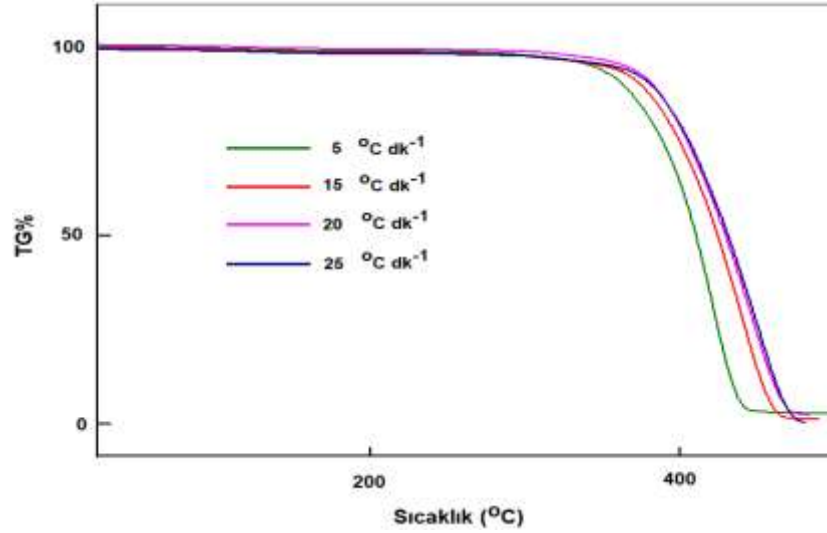
Bu eşitlikte sıcaklığa bağlı olan hız sabiti k(T) ile ifade edilirken, A sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılan bir ön-eksponansiyel faktördür. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Flynn ve Wall, 1996; Ozawa, 1965) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Kissinger, 1957) modelleri de bu metotlar arasındadır. Aktivasyon enerjisi belirlenirken, her iki yöntemde de farklı ısıtma hızları dikkate alınarak çizilen grafiklerin eğimlerinden faydalanılır. FWO yöntemi için, $\log\beta-1000/T(K^{-1})$ 'e karşı grafiği çizilirken, KAS yöntemi için ise $\ln(\beta/T^2)-1000/T(K^{-1})$ 'e karşı grafik çizilir (Barım, 2022). Her iki grafikte doğrusal eğriler verir. Bu eğrilerin eğimlerinden FWO için Eşitlik (4) ve KAS yöntemi için Eşitlik (5) kullanılarak her bir dönüşüm için ayrı ayrı aktivasyon enerjileri belirlenir. Böylece, iki yöntem için de ortalama değerler hesaplanarak aktivasyon enerjisi belirlenir.

$$\log(\beta) = \log[A Ea/g(a)R] - 2.315 - (0.457 Ea)/RT \quad (4)$$

$$\ln(\beta/T^2) = \ln[(AR/E_a g(\alpha)] - (E_a/RT) \quad (5)$$

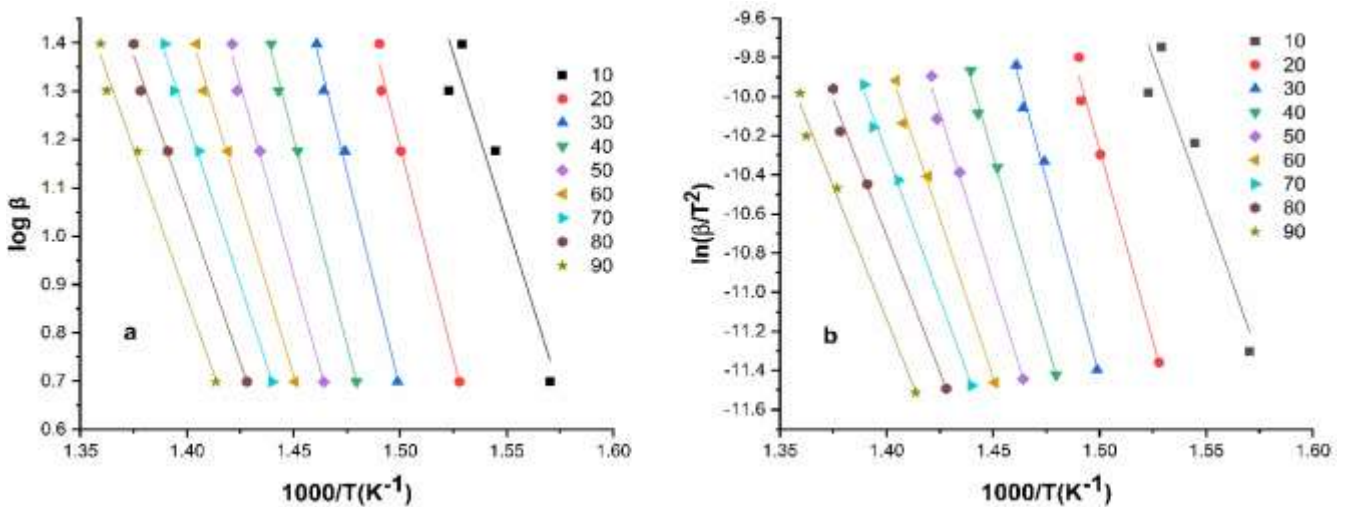
Yukarıdaki eşitliklerde; A, sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılan bir üstel faktör, E_a aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık ve R ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$) evrensel gaz sabitidir. β ısıtma hızı ($^{\circ}\text{C/dk}$), $g(\alpha)$ dönüşümün bilinmeyen bir fonksiyonudur.

Kopolimer ve %10 grafit içeren kompozitinin termal bozunma aktivasyon enerjileri TGA termogramları kullanılarak hesaplanmıştır. Termogramlar azot atmosferi altında, alüminyum kaplarda ve 30-500 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alınmıştır. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimeri için 5, 15, 20, 25 $^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızlarında alınan TGA termogramları Şekil 8’de gösterilmiştir.



Şekil 8. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Bu termogramlardan elde edilen veriler ile çizilen grafikler Şekil 9’da verilmiştir. Grafiklerin eğimlerinden faydalanılarak aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmış ve Tablo 2’de özetlenmiştir. İki yöntemde de ortalama aktivasyon enerjisine en yakın değerin 0.6’lık dönüşüm değerinde elde edildiği görülmüştür. Polimerin aktivasyon enerjisi değeri iki yöntemde de 0.5 lik dönüşüme kadar artmış ancak 0.5 lik dönüşümde ve sonrasında azalmıştır. Kopolimerin, FWO ve KAS yöntemiyle hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerlerinin yakın çıkması kullanılan yöntemlerin doğru olduğunu göstermektedir.

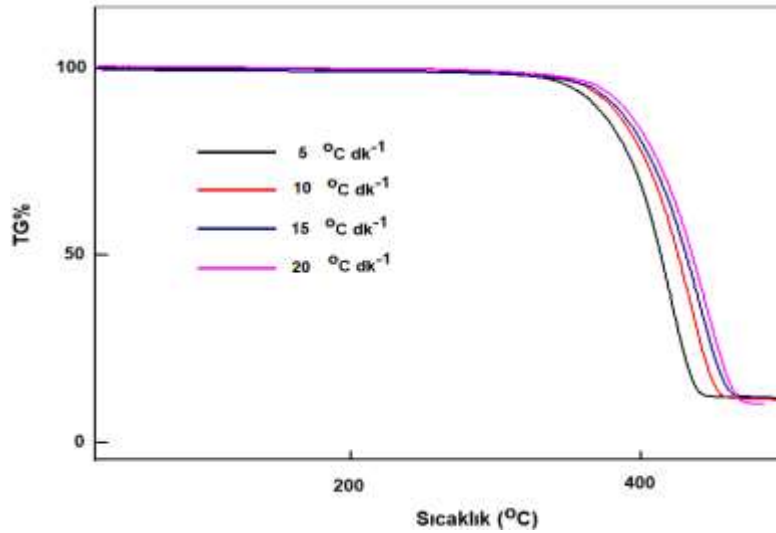


Şekil 9. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimerinin a) FWO ve b) KAS metoduna göre termal bozunma aktivasyon enerjisi grafikleri

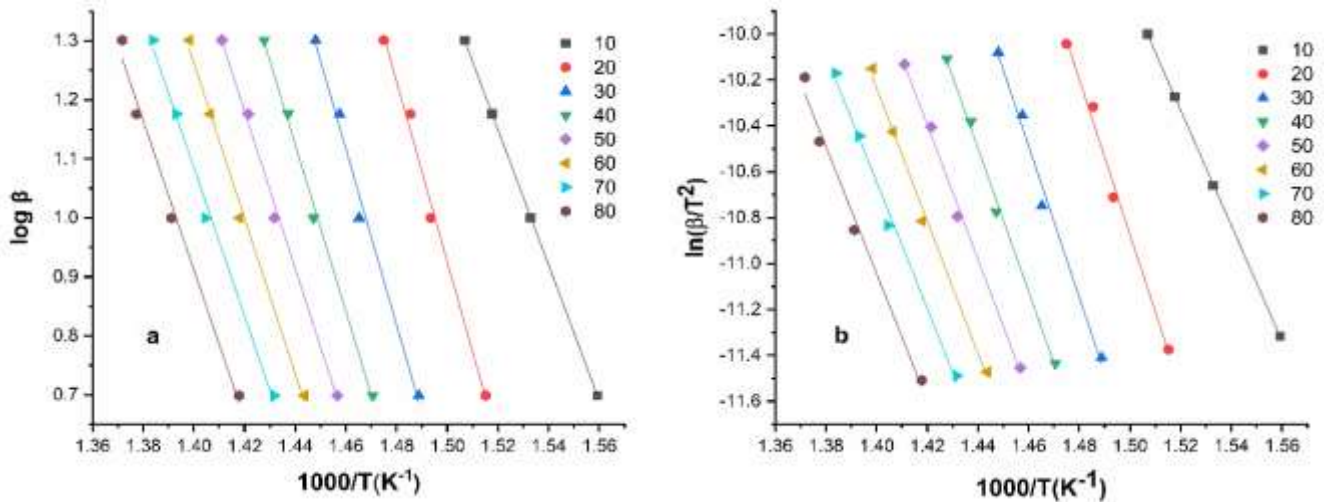
Tablo 2. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimerinin FWO ve KAS metotlarına göre farklı dönüşümlerdeki aktivasyon enerjisi değerleri

Dönüşüm	Ea (kJ/mol) / FWO Metot	Ea (kJ/mol) / KAS Metot
0.1	254.3	256.8
0.2	319.3	325.5
0.3	327.8	333.7
0.4	310.7	315.5
0.5	285.5	288.9
0.6	266.9	269.3
0.7	246.3	247.5
0.8	231.3	231.5
0.9	225.7	225.5
Ortalama Aktivasyon Enejsi	274.2	277.1

P(NVC0.56-ko-EMA)/%10GR kompozitinin termal bozunma aktivasyon enerjisi, kopolimer ile aynı şekilde belirlenmiştir. Kompozitin 5, 10, 15, 20 °C/dk ısıtma hızlarında alınan TGA termogramı Şekil 10'da verilmiştir.

**Şekil 10.** P(NVC0.56-co-EMA)/%10GR kompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Termal bozunma aktivasyon enerjisi grafikleri FWO ve KAS yöntemleri için Şekil 11'de, bu yöntemlere göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise Tablo 3'de verilmiştir.

**Şekil 11.** P(NVC0.56-ko-EMA)/%10GR kompozitinin a) FWO ve b) KAS metoduna göre termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği

Ağırlıkça %10 grafit içeren kompozitin FWO ve KAS metotları dikkate alınarak hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerleri de birbirleri ile uyumlu olup iki yöntemde de ortalama aktivasyon enerjisine en yakın değerin 0.5'lik dönüşüm değerinde elde edildiği görülmüştür. Kompozitin aktivasyon enerjisi 0.2'lik dönüşümde artmış olmakla birlikte sonraki dönüşümlerde düşüş göstermiştir.

Tablo 3. P(NVC0.56-ko-EMA)/%10GR kompozitinin FWO ve KAS metotlarına göre farklı dönüşümlerdeki aktivasyon enerjisi değerleri

Dönüşüm	Ea (kJ/mol) / FWO Metot	Ea (kJ/mol) / KAS Metot
0.1	209	209.1
0.2	277.5	280.9
0.3	271.4	274.3
0.4	257.6	259.6
0.5	242.5	243.6
0.6	239.6	240.4
0.7	228.9	229.1
0.8	229.9	230.0
Ortalama Aktivasyon Enejisi	244.5	245.9

Ağırlıkça %10 grafit içeren kompozitin Ea değerleri kopolimerden daha düşük çıkmıştır. Yani, grafit katkılması kopolimerin ayrışmasını hızlandırmıştır. Bu durumda katkılama malzemesi olan grafitin önemli bir etkisi vardır. Çünkü grafitin katmanları arasında kovalent bağ yoktur ve birbirleri üzerinde kolaylıkla kayarak hareket ederler. Böylece yumuşak ve kaygan bir yapıya sahip olan grafit, polimer matrisinin hızlı bir şekilde ayrışmasına neden olmuştur. Literatürde de grafit katkılması yapılan polimerlerde benzer şekilde düşüşler rapor edilmiştir (Biryani ve Demirelli, 2019).

Kompozitlerin Dielektrik Ölçümleri

Çalışılan kompozitlerin dielektrik ölçümlerini belirlemek amacıyla katı haldeki kompozit malzemelerin her birine dört ton basınç uygulanarak pelletleri hazırlanmış ve yüzey alanları dijital kumpas ile kalınlıkları ölçülerek hesaplanmıştır. Malzemelerin dielektrik ölçümleri oda sıcaklığında, 500 Hz ile 50 MHz aralığında ölçüm alınarak yapılmış ve dielektrik sabiti (ϵ') ile dielektrik kayıp (ϵ'') değerlerine aşağıdaki formüller kullanılarak ulaşılmıştır.

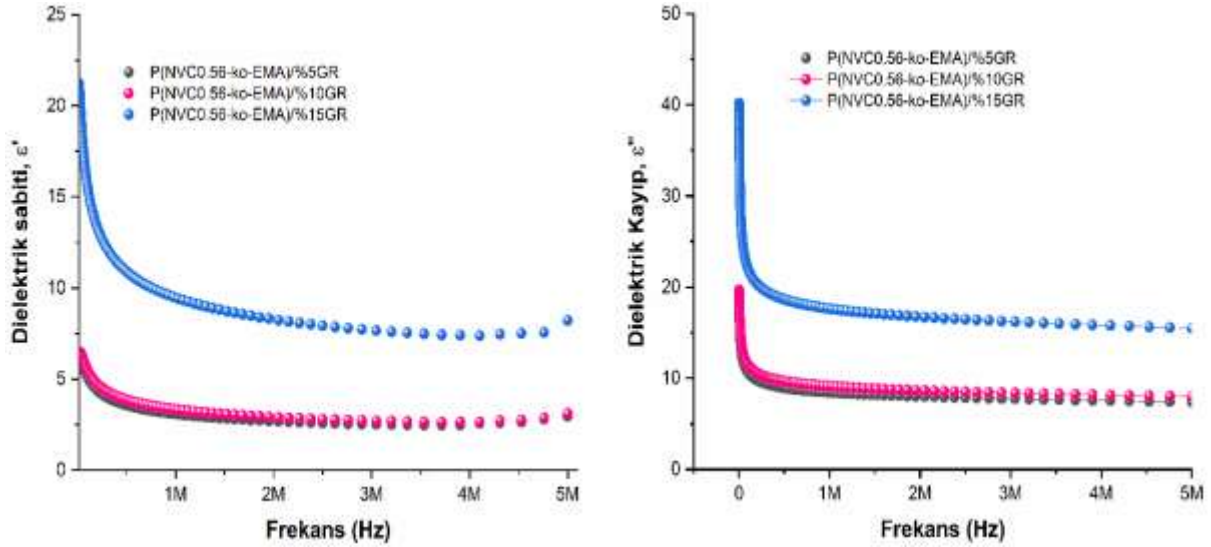
$$\epsilon' = c_p \cdot d / \epsilon_0 A \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' Df \quad (7)$$

Bu formüllerde; c_p paralel kapasitans, d pelletin kalınlığı, ϵ_0 boşluktaki dielektrik sabiti (8.854×10^{-12} F/m), A pelletin alanı, Df dielektrik kayıp faktörüdür.

Kompozitlerin Şekil 12'de verilen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin frekansa karşı grafikleri incelenmiş ve 5 kHz'de %5 GR katkılı kompoziti için ϵ' 3.71; ϵ'' 16.53, %10 GR katkılı kompoziti için ϵ' 3.97; ϵ'' 17.83 ve %15 GR katkılı kompoziti için ϵ' 16.70; ϵ'' 34.90 olarak belirlenmiştir. Kompozitlerin dielektrik sabitleri ve dielektrik kayıplarının, artan frekansla azalma eğilimi gösterdiği, daha yüksek frekanslarda neredeyse sabit kaldığı belirlenmiştir ki bu durum yönelim ve arayüz polarizasyonunun düşük frekanslarda daha etkin olmasından kaynaklanmaktadır (Ningaraju ve ark., 2018). Grafit ilavesi, kompozitlerde dielektrik geçirgenliğin gerçek kısmında bir artış gösterir. Bu artışın nedeni, polimerin yan gruplarına pi bağları ile bağlanan grafit parçacıklarından kaynaklanan dipoller olabilir. Kompozitlerdeki grafit konsantrasyonu arttıkça grafit parçacıklarının polimer matrisi içindeki dağılımına bağlı olarak gelişen grafitin matris ile etkileşimi, polimer zincirleri

arasında olabilecek etkileşimleri azaltır ve polimer zincirlerinin hareketliliğini artırır. Dolayısıyla daha fazla dipol oluşur ve grafit konsantrasyonu arttıkça ϵ' artar. Aynı zamanda grafit konsantrasyonunun daha fazla olduğu kompozitlerde polimer zincirleri arasındaki mesafe azalır ve dielektrik sabiti daha fazla artar. Bu durum dielektrik kayıp için de geçerlidir (Biryan ve Demirelli. 2019).



Şekil 12. Kompozitlerin Dielektrik Sabiti-Frekans ve Dielektrik Kayıp-Frekans grafikleri

SONUÇ

Bu çalışmada P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimeri ve bunun ağırlıkça farklı oranlarda grafit ile katkılanmış kompozitlerinin işlenebilirliği, termal kararlılığı ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen kopolimer ile P(NVC)'nin işlenebilirliğini kısıtlayan Tg değeri 227 °C'den 119.98 °C'ye düşmüş ve kompozitlerde bu değer yaklaşık olarak 2 °C azalmıştır. En düşük Tg değeri %15 grafit katkılı kompozitte görülmüştür. Bununla birlikte, termogravimetrik analiz sonuçları grafit dolgulu P(NVC-ko-EMA) kompozitlerinde, grafitin termal difüzyonu sınırladığını ve dolayısıyla polimere kıyasla kompozitlerin termal stabilitesini artırdığını ortaya koymuştur. Termal kararlılıktaki bu artış kompozitlerin yüksek sıcaklıklarda yada ısı izolasyonu gerektiren uygulamalarda kullanılabilmesine olanak sağlayabilir. En yüksek termal kararlılığı, polimerin ağırlıkça %15 grafit katkılı kompoziti sergilemesine karşın diğer kompozitlerin termal kararlılığı ile arasında 1.4-2.7 °C fark vardır. %10 grafit katkılı kompozitin FWO ve KAS yöntemlerine göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerleri, kopolimerin termal bozunma aktivasyon enerjisi değerlerinden düşük çıkmıştır. Grafit, polimer üzerinde önemli bir etki yaratarak bozunma sürecini hızlandırmış ve polimerin Ea değerini düşürmüştür. Kompozitlerin oda sıcaklığında 1 kHz'deki ϵ' ve ϵ'' değerleri katkılanan grafit konsantrasyonuna bağlı olarak yükselmiştir. Dielektrik özelliklerde meydana gelen bu artışlar, kompozitlerin, uygulanan elektriksel alan yönünde, düşük frekanslarda iyi polarize olduğunu göstermektedir. En yüksek ϵ' ve ϵ'' değerleri ağırlıkça %15 GR içeren kompozitte görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde, çalışılan malzemelerin hem termal kararlılık hem de işlenebilirlik gerektiren uygulamalar için değerlendirilebileceği ve dielektrik özellikleri dikkate alındığında enerji depolama aygıtında fonksiyonel parçalar olarak kullanılacakları öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ai, D., Han, Y., Xie, Z., Pang, X., Chang, Y., Li, H., Wu, C., Cheng Y. & Wu, G. (2024). High temperature polyimide nanocomposites containing two-dimensional nanofillers for improved thermal stability and capacitive energy storage performance. *Nano Research*, 17, 7746-7755. doi:10.1007/s12274-024-6765-4
- Agrebi, F., Hammami, H., Asim, M., Jawaid, M. & Kallel, A. (2020). Impact of silane treatment on the dielectric properties of pineapple leaf/kenaf fiber reinforced phenolic composites. *Journal of Composite Material*, 54, 937-946. doi:10.1177/0021998319871351
- Ain, Q. T., Haq, S. H., Alshammari, A., Al-Mutlaq, M. A. & Anjum, M. N. (2019). The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10, 901-911. doi:10.3762/bjnano.10.91
- Aleksandra, B., Djurišić, E. & Herbert, Li., (1999). Optical properties of graphite. *Journal of Applied Physics*, 85, 7404-7410. doi:10.1063/1.369370
- Barim, E. (2022). Synthesis, characterization, optical and thermal properties of P (NVC-co-BZMA) copolymer and its ZnO composites. *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 9, 526-536. doi:10.54287/gujisa.1199767
- Barim, G. & Yayla, M. G. (2014). Copolymerization of 4-acetylphenyl methacrylate with ethyl methacrylate: synthesis, characterization, monomer reactivity ratios, and thermal properties. *International Journal of Polymer Science*, 643789, 1-10. doi:10.1155/2014/643789
- Bekkar, F., Bettahar, F., Moreno, I., Meghabar, R., Hamadouche, M., Hernáez, E., Vilas-Vilela J. L. & Ruiz-Rubio, L. (2020). Polycarbazole and its derivatives: Synthesis and applications. A review of the last 10 years. *Polymers*, 12(10), 2227. doi:10.3390/polym12102227
- Biryan, F., & Demirelli, K. (2019). Thermal decomposition, kinetics and electrical measurements of Poly(3-Acetamidopropyl Methacrylate)/graphite composites. *Ferroelectrics*, 550(1), 51-75. doi:10.1080/00150193.2019.1652497
- Campbell, D., Pethrick, R. A. & White, J. R. (2000). *Polymer Characterization: Physical Techniques*; CRC: Boca Raton, FL, USA.
- Coskun, M. F., Erol, İ., Demirelli, K. & Coskun, M. (2002). A study of copolymerization with 4-bromobenzyl methacrylate and ethyl methacrylate. *Journal Macromolecular Science Part A*, 39(9), 889-900. doi:10.1081/MA-120013569
- Dzulkurnain, N. A., Rani, M. S. A., Ahmad, A. & Mohamed, N. S. (2018). Effect of lithium salt on physicochemical properties of P(MMA-co-EMA) based copolymer electrolytes for dye-sensitized solar cell application. *Ionics*, 24, 269-276. doi:10.1007/s11581-017-2190-y
- El-Khodary, S. A., El-Enany, G. M., El-Okr, M. & Ibrahim, M. (2014). Preparation and characterization of microwave reduced graphite oxide for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 150, 269-278. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.134
- Flynn, J. H. & Wall L. A. (1996). General treatment of the thermogravimetry of polymers, *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A*, 70, 487 doi:10.6028/jres.070A.043
- Gökçeören, A. T. & Erbil, C. (2013). Poly(V-vinyl carbazole)(PNVCz)-based composite materials: electrical properties, morphologic, and thermal characterization of PNVCz/MWCNTs and PNVCz/o-GLs systems. *Polymer Composites*, 34, 1986-1998. doi:10.1002/pc.22606
- Haldar, I., Kundu, A., Biswas, M. & Nayak, A. (2011). Preparation and evaluation of a poly(N-vinylcarbazole)-Fe₃O₄ (PNVC-Fe₃O₄) nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*, 128, 256-264. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.03.008
- Isusi, M., Rodri'guez, M., Garay, T., Vilas, J. L. & Leo'n, L. M. (2002). 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

- Jayanthi, S., Shenbagavalli, S., Muthuvinayagam, M. & Sundaresan, B. (2022). Effect of nano TiO₂ on the transport, structural and thermal properties of PEMA-NaI solid polymer electrolytes for energy storage devices. *Materials Science and Engineering: B*, 285, 115942. doi:10.1016/j.mseb.2022.115942
- Ji, X., Li, Y., Zheng, J. & Liu, Q. (2011). Solvent effects of ethyl methacrylate characterized by FTIR. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), 1151-1155. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.08.046
- Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29, 1702-1706. doi:10.1021/ac60131a045
- Lai, Y. S., Tu, C. H., Kwong, D. L. & Chen, J. S. (2005). Bistable resistance switching of poly (N-vinylcarbazole) films for nonvolatile memory applications. *Applied Physics Letters*, 87(12), 122101. doi:10.1063/1.2051801
- Maex, K., Baklanov, M. R., Brongersma, S. H., Yanovitskaya, Z. S. (2003). Low dielectric constant materials for microelectronics. *Journal of Applied Physics*, 93, 8793-8841. doi: 10.1063/1.1567460.
- Mahmood, A., Naeem, A. & Mahmood, T. (2017). High-k polymer nanocomposites for energy storage applications. *Properties and Applications of Polymer Dielectrics*, 23-39. doi:10.5772/65944
- Michael, M. S. & Prabaharan, S. R. S. (2004). Rechargeable lithium battery employing a new ambient temperature hybrid polymer electrolyte based on PVK+ PVdF-HFP (copolymer). *Journal of power sources*, 136(2), 408-415. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.03.040
- Ningaraju, S., Vinayakaprasanna, N. H., Gnana Prakash, A. P. & Ravikumar, H. B. (2018). Free volume dependence on electrical properties of Poly (styrene co-acrylonitrile)/Nickel oxide polymer nanocomposites. *Chemical Physics Letters*, 698, 24-35. doi:10.1016/j.cplett.2018.03.002
- Ozawa, T. (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. *BCSJ*, 38 (11), 1881. doi:10.1246/bcsj.38.1881
- Pearson, J. M. & Stolka, M. (1981). Poly(N-vinylcarbazole), Polymer Monographs, New York, Gordon and Breach.
- Pearson, J. M. (1990). Concise Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Wiley Interscience Publications, New York.
- Ryttel, A. (1997). Thermomechanical and dielectrical properties of alkyl methacrylate with N-vinyl carbazole copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 34(1), 211-219. doi: 10.1080/10601329708014948
- Sai Prasanna, C. M. & Austin Suthanthiraraj, S. (2017). Dielectric, thermal, and electrochemical properties of PVC/PEMA blended polymer electrolytes complexed with zinc triflate salt. *Ionics*, 23, 3137-3150. doi:10.1007/s11581-017-2109-7
- Sarasini, F., Tirillò, J., Sergi, C., Seghini, M. C., Cozzarini, L. & Graupner N. (2018). Effect of basalt fiber hybridisation and sizing removal on mechanical and thermal properties of hemp fiber reinforced HDPE composites. *Composite Structure*, 188, 394-406. doi:10.1016/j.compstruct.2018.01.046
- Yang, K., Huang, X., Huang, Y., Xie, L. & Jiang, P. (2013). Fluoro-Polymer@BaTiO₃ hybrid nanoparticles prepared via RAFT polymerization: toward ferroelectric polymer nanocomposites with high dielectric constant and low dielectric loss for energy storage application. *Chemistry of Materials*, 25(11), 2327-2338. doi: 10.1021/cm4010486
- Young, R. J. & Lovell, P. A. (2011). Introduction to Polymers, 3rd ed.; CRC: Boca Raton, FL, USA.
- Zhang, P., Yuan, S., Song, X., Tang, J., Lin, Q., Liu, X., Zuhang, Q., Mi, P. & Zuo, P. (2024). Three-phase interfacial design in BaTiO₃/rGO/polyetherimide composite enabling enhanced dielectric, thermal and mechanical properties. *Polymer Composites*, 45(11), 10220-10233. doi:/10.1002/pc.28468