



## Yeni Antrasen Bazlı Kopolimer Sistemi ve Grafen Kompozitlerinin Hazırlanması, Termal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Fatih BİRYAN<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye  
 Fatih BİRYAN ORCID No: 0000-0001-9198-3329

\*Sorumlu yazar: [fatihbiry@gmail.com](mailto:fatihbiry@gmail.com)

(Alınış: 02.11.2020, Kabul: 18.11.2020, Online Yayınlanma: 30.12.2020)

**Anahtar Kelimeler**  
 Kopolimer,  
 Grafen  
 kompozit,  
 Termal  
 davranış,  
 Dielektrik,  
 Elektriksel  
 özellikler

**Öz:** Bu çalışma, antrasen içeren kalkon yan zincirli yeni kopolimer sisteminin termal ve elektriksel özelliklerini incelemeyi amaçlamıştır. Monomer ve kopolimerlerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerlerin termal davranışları DSC ve TGA kullanılarak analiz edildi. Kopolimerdeki antrasen birimlerinin artmasıyla camı geçiş sıcaklığının 123 °C'den 142 °C'ye yükseldiği gözlemlendi. Kopolimer matriksine % 4 grafen partikülleri ilave edilerek yarı-iletken kompozitler hazırlandı. Kopolimerlerin ve grafen kompozitlerinin dielektrik ölçümleri 100 Hz-20 kHz frekans aralığında empedans analizör tekniği kullanılarak incelendi. P(MMA-ko-AAPAc 0.43)'ün dielektrik sabiti grafenin ilavesiyle 5.21'den 273.28'e yükseldi. Kompozitlerin aktivasyon enerjisi değerleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak DC iletkenliği ölçülerek elde edildi. Aktivasyon enerjisi değerleri P(MMA-ko-AAPAc 0.16), P(MMA-ko-AAPAc 0.31) ve P(MMA-ko-AAPAc 0.43) için sırasıyla 0.320, 0.077 ve 0.040 eV olarak belirlendi.

9

## Preparation of New Anthracene Based Copolymer System and Graphene Composites, Investigation of Thermal and Electrical Properties

**Keywords**  
 Copolymer,  
 Graphene  
 composite,  
 Thermal  
 behaviour,  
 Dielectric,  
 Electrical  
 properties

**Abstract:** This study aimed to investigate the thermal and electrical behavior of the new copolymer system with chalcone side chain containing anthracene. The structures of monomer and copolymers were characterized using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR techniques. The thermal behaviors of copolymers have been analyzed by using DSC and TGA. The glass transition temperature was increased from 123 °C to 142 °C with increasing the anthracene content in the copolymer. Semiconducting composites of copolymers have been prepared by adding 4% graphene particles to the copolymer matrix. The dielectric measurements of the copolymers were investigated using the impedance analyzer technique in the frequency range of 100 Hz-20 kHz. The dielectric constant is greatly increase from 5.21 to 273.28 for P(MMA-co-AAPAc 0.43) by the addition of 4% nanographene. The AC and DC conductivity of copolymer/graphene composites were measured. Furthermore, the activation energy values of the copolymer/4% graphene composites were obtained by measuring the DC conductivity as a function of temperature. The activation energy values of the copolymer/4% graphene composites were 0.320, 0.077 and 0.040 eV for P(MMA-co-AAPAc 0.16), P(MMA-co-AAPAc 0.31) and P(MMA-co-AAPAc 0.43), respectively.

### 1. GİRİŞ

Antrasen yan yana dizilmiş benzen halkalarından dolayı 14 delokalize elektronları ile genişletilmiş  $\pi$ -konjuge sisteme sahiptir. Antrasen üç aromatik halka içermesi, fotofiziksel ve benzersiz özellikleri sayesinde polimer bilimindeki birçok uygulamada uzun süredir çalışılmaktadır [1]. Antrasen konjuge yapısı kolay elektron hareketliliği sağladığından organik transistörler [2-4] ve OLED uygulamaları için ilgi çekici olmuştur [5-

6]. Polimer yapısındaki antrasenin çarpıcı özelliklerini daha iyi anlamak için, metil metakrilat (MMA) gibi reaktif fonksiyonel gruplar içermeyen bir monomerle kopolimerlerinin hazırlanması faydalı olacaktır. Bu durumda, polimerizasyon sırasında büyüyen tekrar eden birimlerin antrasen ile etkileşime girmemesi önemlidir, çünkü bu polimer yapısının bozulmasına (ek dallanma, çapraz bağlanma) neden olabilir, bu da yapısal değişiklikleri tetikler ve dolayısıyla optik özellikleri değiştirir. MMA ana monomer olarak kullanıldığında, serbest radikal polimerizasyonu sırasında MMA'yı

polimerizasyon sistemine katarak büyüyen makromolekülün antrasen grubu ile etkileşime girdiği düşünülemez [7]. Daha önce yapılmış bir çalışmada MMA ile kopolimerizasyon için antrasen içeren bir monomer olarak 9-vinil antrasen kullanılmıştır [8]. Vinil grubunun a-karbon atomunun sterik etkisi sebebiyle polimerin dönüşümü ve molekül ağırlığı düşük kalmış ayrıca kopolimerdeki antrasen konsantrasyonu monomer karışımındakinden daha düşük olmuştur [9].

Bu çalışmada, antrasen halkası içeren bir hidroksi kalkon bileşiği ve bunun akriloil klorür ile reaksiyonu sonucunda yeni bir monomer sentezlenmesi amaçlandı. Ayrıca bu yeni monomer ile yapıdaki sterik engeli azaltmayı ve polimerizasyonu daha aktif hale getirmeyi hedefledik. Böylece yüksek konjugasyona sahip antrasen içeren kalkon grubunun kopolimerindeki konsantrasyon artışının termal ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisi araştırıldı.

Polimerin yapısındaki konjugasyon ve polar fonksiyonel gruplar, dielektrik sabiti üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Dielektrik özellikler alternatif akıma (AC) bağlı olarak 100Hz ve 20 kHz frekans aralığında farklı sıcaklıklarda ölçüldü. Ayrıca kopolimerlerin ön denemelerinden sonra %4 grafen kompozitleri hazırlandı. Yarı iletken özellik göstermesi amaçlanan polimer grafen kompozitlerinin AC iletkenliğine ek olarak, DC iletkenlik ölçümleri de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldü ve aktivasyon enerjileri hesaplandı.

## 2. MATERYAL VE METOT

4-hidroksibenzaldehit, 9-asetil antrasen, akriloil klorür, metil metakrilat, sodyum hidroksit, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamid (DMF), trietilamin (Et<sub>3</sub>N), başlatıcı olarak kullanılan dikumil peroksit (DCP) ve etil alkol Sigma-Aldrich'ten temin edildi. Polimer kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nanografen (% 99.9, 5nm) Nanografi'den temin edilmiştir.

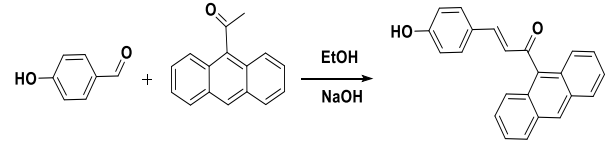
FT-IR spektrumları için Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektroskopisi kullanıldı. Monomer spektrumu KBr ile pelleti, kopolimer spektrumları NaCl penceresi yüzeyinde ince filmi hazırlanarak kaydedildi. NMR spektrumları AVANCE III 400 MHz Bruker NMR spektrometresi ile ölçülmüştür. NMR analizi için 500 µL döteryum çözücülerinde (d<sub>6</sub>-DMSO veya d-kloroform) yaklaşık 20 mg numune çözüldürüldü. GPC ölçümleri için 1 mL/dakikalık bir akış hızında tetrahidrofuran (THF) çözücüsü ve kalibrasyon için standart polistiren kullanıldı

Polimer ve polimer kompozitlerinin termal analizleri, TGA ve DSC teknikleri kullanılarak azot atmosferinde gerçekleştirildi. TGA ve DSC analizleri için sırasıyla Shimadzu TGA-50 ve DSC-50 modelleri kullanıldı. TGA analizleri 5 mg numuneler kullanılarak oda sıcaklığından 600 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızında, DSC analizleri ise 20 mg numuneler kullanılarak oda sıcaklığından 200 °C'ye 20 °C/dk ısıtma hızında kaydedilmiştir. Polimer kompozitlerin dielektrik

karakterizasyonu için, numuneler (yaklaşık 100 mg) 5 bar basınç altında peletler halinde oluşturulmuştur. Dielektrik özellikler, HIOKI IM3536 LCR metre ile oda sıcaklığında 100Hz-20kHz frekans aralığında ölçüldü. Polimer/grafen kompozitin DC iletkenliği ve I-V karakteristiği FYtronix Electric Characterization sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları bir vakumlu gaz giderici ve bir kırılma indisi detektörü ile donatılmış Agilent 1100 sistemine sahip yüksek basınçlı bir sıvı kromatografi pompası kullanılarak gerçekleştirildi.

### 2.1. 1-(Antrasen-9-il)-3-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (AHPP) Sentezi İçin Genel Yöntem (AHPP)

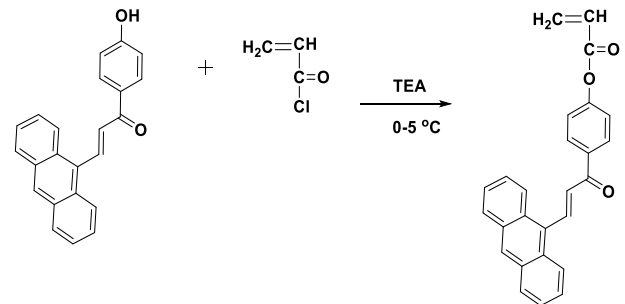
1-(Antrasen-9-il)-3-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on bileşiği (AHPP), 4-hidroksibenzaldehidin, 9-asetil antrasen ile literatürdeki şartlara göre reaksiyonu sonucu hazırlandı [10]. AHPP'nin sentezi Şema 1'de gösterilmektedir.



Şema 1. 1-(Antrasen-9-il)-3-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on bileşiğinin sentez şeması (AHPP)

### 2.2. 4-(3-(antrasen-9-il) akriloil) fenil akrilat monomerin (AAPAc) Hazırlanması

4-(3-(antrasen-9-il) akriloil) fenil akrilat monomeri (AAPAc), trietilamin varlığında 1-(Antrasen-9-il)-3-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1 ve akriloil klorür'ün reaksiyonu sonucu sentezlendi. Susuz tetrahidrofuran (THF) içinde hazırlanmış 0.87 g (9.71 mmol) akriloil klorür çözeltisi, 0-5 °C sıcaklık arasında tetrahidrofuran içinde çözülmüş olan 3 g (9.25 mmol) AHPP ve 0.97 g (9.71 mmol) trimetilamin çözeltisine yavaş yavaş eklenmiştir. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım süzüldü ve suda çöktürüldü. Son olarak, monomer 24 saat vakum altında kurutuldu. Monomerin sentezi Şema 2'de gösterilmektedir.

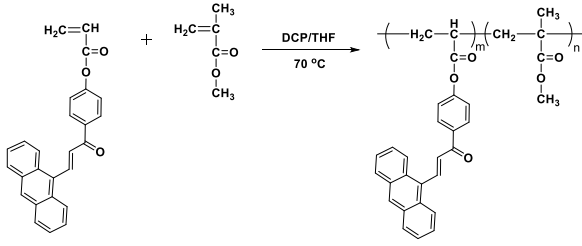


Şema 2. 4-(3-(antrasen-9-il) akriloil) fenil akrilat monomerin sentez şeması (AAPAc)

### 2.3. Kopolimerlerin Hazırlanması

Poly (AAPAc-ko-MMA), THF çözücünde, 70 °C'de 48 saat süreyle başlatıcı olarak DCP kullanılarak serbest

radikal polimerizasyon (SRP) prosedürüne göre hazırlandı. Aynı koşullar altında, farklı mol oranlarında kopolimerler sentezlendi. Kopolimerler, etil alkol içinde çöktürülerek saflaştırıldı. Kopolimerler vakum altında 40 °C'de bir gün kurutuldu. Kopolimerin yapısı Şema 3'te gösterilmektedir.



Şema 3. P(AAPAc-ko-MMA)'ın sentez şeması

Kopolimer sistemindeki MMA ve AAPAc'nin mol fraksiyonları, MMA birimleri için 3,63 ppm'de -OCH<sub>3</sub> protonlarının sinyalinin integral yüksekliğinden ve 6,99 ile 8,64 ppm arasında AAPAc'deki aromatik protonların integral yüksekliklerinden belirlendi. Kopolimer sistemdeki monomer oranları aşağıdaki denkleme göre hesaplandı:

$$C = \frac{\text{MMA birimlerindeki } -\text{OCH}_3 \text{ protonlarının integral yüksekliği}}{\text{AAPAc birimlerindeki aromatik ve alifatik protonların integral yüksekliği}} = \frac{3m_2}{15m_1}$$

Kopolimerleri hazırlamak için başlangıçta kullanılan AAPAc ve MMA monomer bileşimleri ve integral yükseklikler Tablo 1'de özetlendi.

Tablo 1. Başlangıçta kullanılan AAPAc ve MMA monomer bileşimleri ve integral yükseklikleri

AAPAc	M <sub>1</sub> <sup>b</sup>	AAPAc birimlerindeki aromatik ve olefinik protonların int. yüksekliği	MMA birimlerindeki -OCH <sub>3</sub> protonlarının integral yüksekliği	m <sub>1</sub> <sup>c</sup>
	0.15	1.13	3.0	0.07
	0.30	3.41	3.0	0.16
	0.50	6.80	3.0	0.31
	0.60	11.64	3.0	0.43

m<sub>1</sub> and m<sub>2</sub> sırasıyla AAPAc ve MMA birimlerinin kopolimerdeki mol oranları

AAPAc ve MMA sisteminin başlangıç ve kopolimerindeki monomer bileşimi verileri Tablo 2'de verildi.

Tablo 2. Başlangıç ve kopolimerdeki monomer konsantrasyonu

Polimer	Monomerin başlangıç mol oranı		Monomerin kopolimerdeki mol oranı	
	(M <sub>1</sub> )	(M <sub>2</sub> )	(m <sub>1</sub> )	(m <sub>2</sub> )
P(MMA-ko-AAPAc 0.07)	0.15	0.85	0.07	0.93
P(MMA-ko-AAPAc 0.16)	0.30	0.70	0.16	0.84
P(MMA-ko-AAPAc 0.31)	0.50	0.50	0.31	0.69
P(MMA-ko-AAPAc 0.43)	0.60	0.40	0.43	0.57

M<sub>1</sub>: AAPAc, M<sub>2</sub>: MMA

## 2.4. P(AAPAc-ko-MMA)/Grafen Kompozitlerinin Hazırlanması

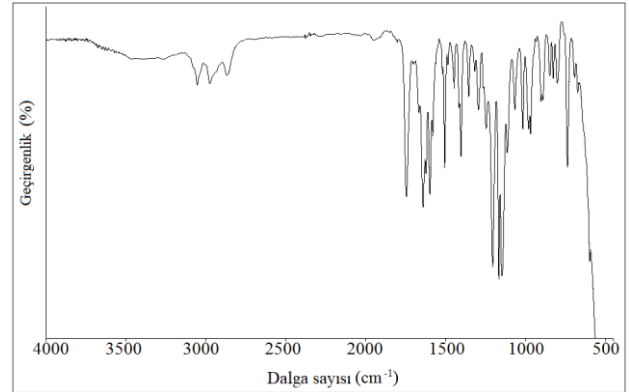
Kompozitleri hazırlamak için, önce tetrahidrofur (THF) içinde çözülmüş poli(AAPAc-ko-MMA) üzerine kütlece % 4 grafen eklenerek mekanik olarak karıştırıldı. Daha sonra, grafenin kopolimer matris içinde homojen dağılımı için yaklaşık 2 saat süreyle ultrasonik dispersiyona tabi tutuldu. Sonunda çözücü tamamen uzaklaştırıldı ve kompozitler gece boyunca vakum altında 40 °C'de kurutuldu.

## 3. BULGULAR

### 3.1. Karakterizasyon

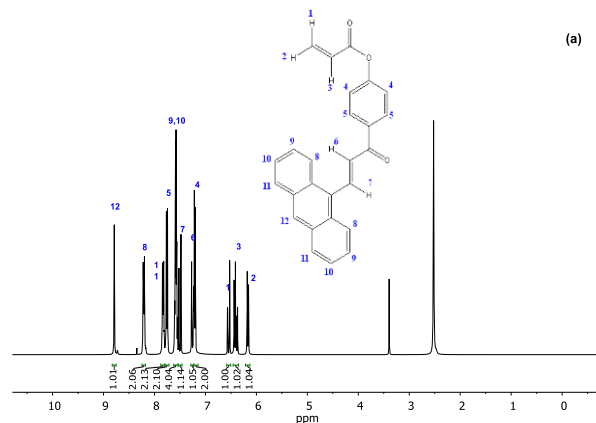
Monomerin FT-IR spektrumu (AAPAc) Şekil 1'de gösterilmektedir. AAPAc'nin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 2(a) ve Şekil 2(b) 'de verilmiştir. Monomerin (AAPAc) karakteristik pikleri aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

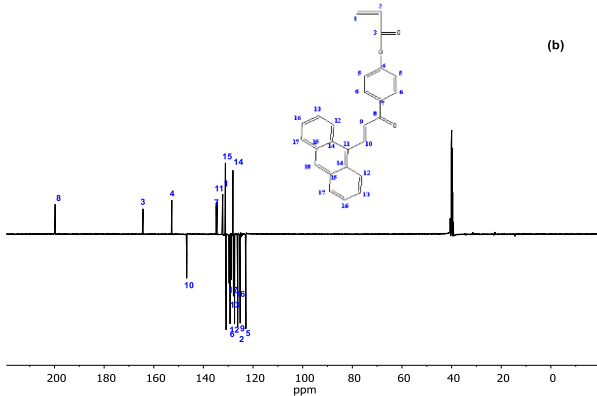
FT-IR: (ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3055 (aromatik halkadaki C=C-H gerilme titreşimi), 2976-2858 (alifatik -C-H gerilmesi), 1744 (akrilat grubundaki ester -C=O gerilmesi), 1640 (keton C=O gerilmesi), 1621 (vinil grubundaki -C=C gerilmesi), 1595 (aromatik halkadaki C=C gerilmesi).



Şekil 1. Monomerin FT-IR spektrumu (AAPAc)

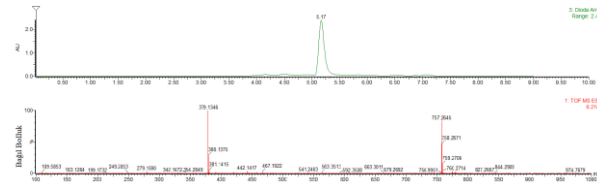
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, δppm): 6.17 (1H, H2), 6.42 (1H, H3), 6.53 (1H, H1), 7.19 (2H, H4), 7.29 (1H, H6), 7.52 (1H, H7), 7.58 (4H, H9 ve H10), 7.76 (2H, H5), 7.83 (2H, H11), 8.22 (2H, H8), 8.79 (1H, H12)



Şekil 2. a) Monomerin  $^1\text{H}$  ve b)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları (AAPAc)

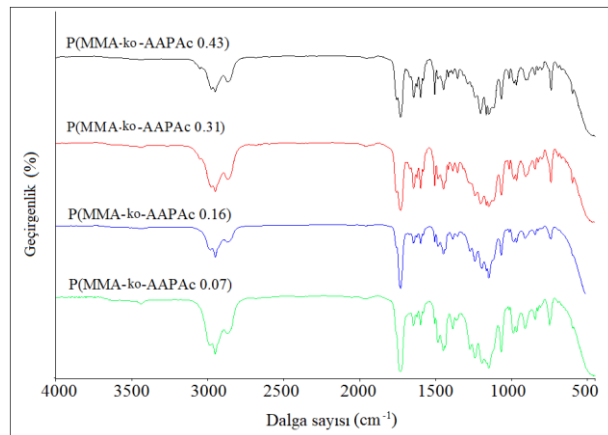
$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO,  $\delta\text{ppm}$ ): 199.6 (C8), 164.3 (C3), 152.5 (C4), 146.7 (C10), 134.8 (C7), 134.5 (C11), 132.2 (C1), 131.0 (C15), 130.8 (C16), 129.6 (C2), 129.2 (C6), 128.7 (C13), 128.1 (C14), 127.9 (C17), 126.1 (C12), 125.1 (C9), 122.9 (C5), 121.2 (C18).

Ayrıca, yüksek çözünürlüklü kütle spektrumunda,  $m/z = 379.1346$ 'daki pik monomerin moleküler iyonuna  $[\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_3]^+$  (%100) atfedilir. Yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. Monomerin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu (HRMS)

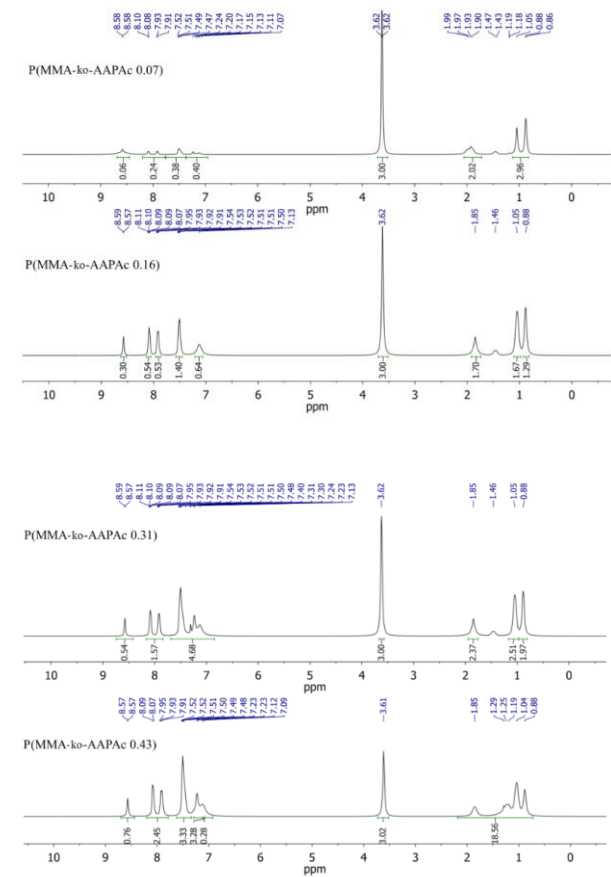
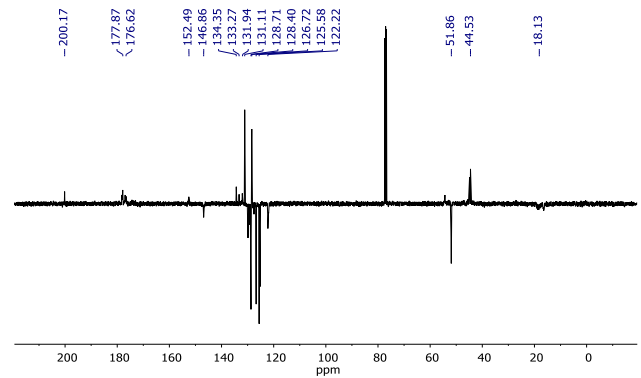
P(MMA-ko-AAPAc) kopolimer serisinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4'te gösterilmektedir. Karakteristik pikler; ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055 (AAPAc birimlerinde aromatik halka üzerindeki  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), (1754 (AAPAc birimlerinde ester  $\text{C}=\text{O}$ ), 1730 (MMA birimlerinde ester  $\text{C}=\text{O}$ ), 1644 (AAPAc birimlerinde keton karbonili  $\text{C}=\text{O}$ ), 1595 (AAPAc birimlerinde aromatik halka üzerindeki  $\text{C}=\text{C}$ ).



Şekil 4. P(MMA-ko-AAPAc) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları

P(MMA-ko-AAPAc) kopolimer serilerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları Şekil 5'te verilmiştir. Ana zincirdeki alifatik protonlar ve MMA birimindeki  $-\text{CH}_3$  protonları 0.80-2.01 ppm aralığında gözlenmiştir. 3.62 ppm'de MMA

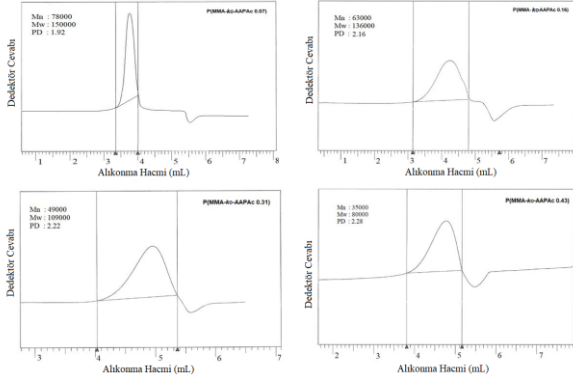
birimlerindeki metoksi ( $-\text{CH}_3\text{O}$ ) protonları, 7.01-8.58 ppm aralığında AAPAc birimlerindeki aromatik protonlar gözlemlendi. Aromatik protonların sinyal yoğunluğu, kopolimerde artan AAPAc birimlerinin konsantrasyonu ile artmaktadır. P(MMA-ko-AAPAc 0.43)'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 6'da verilmiştir. 200.1 ppm keton ( $\text{C}=\text{O}$  karbon), 177.8 ve 176.6 ppm sırasıyla MMA birimleri ve AAPAc birimlerinde ester karbonili en karakteristik sinyallerdir. Aromatik karbonlar, AAPAc birimlerinde 152.5-122.2 ppm aralığında gözlemlendi. 51.86 ppm'de MMA birimindeki metoksi karbonu, 44.5 ppm'de ana zincir karbonları, 18,13 ppm'de ana zincirdeki  $-\text{CH}_3$  karbonları gözlenmiştir.

Şekil 5. P(MMA-ko-AAPAc) kopolimerlerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarıŞekil 6. P(MMA-ko-AAPAc 0.43) kopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Kopolimerlerin ortalama moleküler ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlendi. Kalibrasyon için standart PSt ve çözücü olarak THF kullanıldı.



Kopolimerler için polidispersite, sayıca ( $M_n$ ) ve ağırlıkça ( $M_w$ ) ortalama ( $M_n$ ) moleküler ağırlıkları Şekil 7'de sunulmuştur.



Şekil 7. GPC curves of the P(MMA-ko-AAPAc)

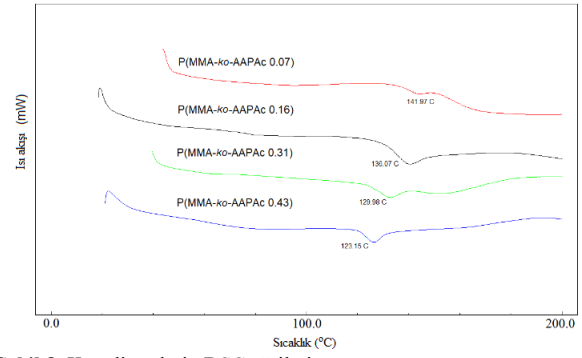
P(MMA-ko-AAPAc)'nın ortalama moleküler ağırlığı, kopolimer sistemdeki AAPAc birimlerinin içeriği arttıkça azalmaktadır. Bu azalmanın, AAPAc ünitelerindeki zincir transfer reaksiyonlarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir.

## 3.2. Polimerlerin Termal Davranışı

### 3.2.1. DSC ölçümleri

Kopolimerlerin termal özellikleri göz önüne alındığında, polimerler için önemli özellik olan camı geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) dikkat çekmek gerekir. Plastikün ısıtıldıktan sonra hızla soğuduğunda sertleşip kırılğan hale geldiği sıcaklığa camı geçiş sıcaklığı denir [11]. Camı geçiş sıcaklığında, polimer zincirlerini birbirine bağlayan zayıf ikincil bağlar kopar ve makromolekül hareket etmeye başlar. Bu sıcaklık ( $T_g$ ), polimerin segmental zincir hareketliliğini anlamak için çok önemli ve karakteristiktir [12,13].

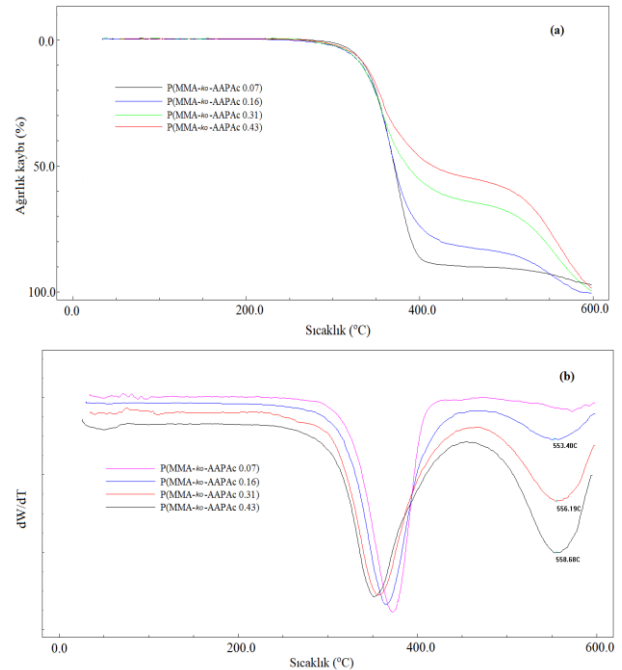
Kopolimerlerin  $T_g$  değerleri DSC'den elde edilen eğrilerden belirlendi. Kopolimerlerin DSC analizleri oda sıcaklığından 200 °C'ye kadar azot atmosferi altında 20 °C/dakika ısıtma hızında ölçüldü. Kopolimerlerin DSC eğrileri Şekil 8'de gösterilmektedir. Şekil 8'de görüldüğü üzere DSC eğrileri homojen fazlardır ve iki monomerin birbiriyle uyumlu olduğu anlamına gelir. Kopolimer bileşiminde AAPAc birimlerinin konsantrasyonu arttıkça  $T_g$ 'de bir artış gözlemlendi.  $T_g$ , P(MMA-ko-AAPAc 0.07) kopolimeri için 123 °C ve P(MMA-ko-AAPAc 0.43) için 142 °C'dir. Bu davranış, muhtemelen, kopolimerin serbest hacmindeki azalmadan kaynaklanmaktadır. Bu durum zincirlerin hareketliliğini azaltır ve sonuç olarak cam geçiş sıcaklığı artar.



Şekil 8. Kopolimerlerin DSC eğrileri

### 3.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), polimerik sistemlerin termal stabilitesini araştırmak için en uygun yöntem olarak bilinir [14]. TGA, kontrollü bir atmosfer altında numune ağırlığındaki değişiklikleri zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme imkânı verir. Elde edilen termogramlardaki ağırlık değişiklikleri genellikle reaksiyon kinetiği, ayrışma, kimyasal ve fiziksel parametrelerle ilişkilidir [15]. Kopolimerlerin termogravimetrik analizi, Shimadzu TGA-50 kullanılarak gerçekleştirildi. Yaklaşık 5 mg'lık numuneler bir platin numune kabına konuldu ve 10 °C  $dk^{-1}$  ısıtma hızında oda sıcaklığından azot atmosferi altında 600 °C'ye ısıtıldı. Şekil 9 (a), serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan kopolimerlerin karşılaştırmalı olarak TG termogramlarını gösterir.



Şekil 9. Kopolimerin a) TGA b) D-TGA eğrileri

Kopolimerlerin TGA sonuçları Tablo 3'te özetlenmiştir. Kopolimerlerin ilk ayrışma sıcaklıkları ( $T_{baş}$ ) önemli ölçüde değişmezken, AAPAc birimi arttıkça % 50 kütle kaybına karşılık gelen sıcaklıkta önemli bir artış olduğu görülmüştür.

**Tablo 3.** Kopolimer serisinin termal özellikleri

Kopolimer	T <sub>g</sub> ( <sup>o</sup> C)	T <sub>baş</sub> ( <sup>o</sup> C)	T <sub>%50</sub> ( <sup>o</sup> C)	500 °C'deki % Atık	T <sub>max</sub> (in D-TG)
P(MMA-ko-AAPAc 0.07)	123	319	363	10	373
P(MMA-ko-AAPAc 0.16)	130	315	364	18	366
P(MMA-ko-AAPAc 0.31)	136	316	382	33	357
P(MMA-ko-AAPAc 0.43)	142	318	421	42	350

P(MMA-ko-AAPAc 0.07) için % T<sub>50</sub> sıcaklığının 363 °C ve P (MMA-ko-AAPAc 0.43) için 421 °C olduğu belirlendi. Bu sonuçlara göre, kopolimerdeki AAPAc birimlerinin oranı arttıkça, polimer termal stabilite kazanır. Kopolimer serisinin TGA termogramları, iki aşamalı bir termal ayrışmayı ifade eder. İlk adım, zincir kırılmalarına yol açan PMMA'nın depolimerizasyonunu içerir. İkinci adım, kopolimerdeki antrasen içeriğinin artmasıyla daha net gözlenir. Bu davranışın nedeninin, ilk adımda başlayan zincir kırılmalarının yanı sıra AAPAc ünitesindeki antrasen grubunun ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kopolimer sistem için 500 °C'deki artık miktarları %10'dan %42'ye kadar değişmektedir. Kopolimerlerin türev eğrileri (D-TG) Şekil 9(b) 'de gösterilmektedir. Kopolimer sistemde AAPAc ünitesinde artışla birlikte kopolimerin maksimum bozunma sıcaklıkları (T<sub>max</sub>) 373 °C'den 350 °C'ye düşmüştür.

### 3.3. Kopolimerlerin Dielektrik Özellikleri

Dielektrik özelliklerin belirlenmesinde Empedans analizi tekniği bu amaçla kullanılan en yaygın metottur [16]. Belirlenen frekans aralığı için kapasitans (C<sub>p</sub>), kayıp faktörü (DF), iletkenlik (G<sub>p</sub>) değerleri kaydedilir ve sırasıyla dielektrik sabiti (ε'), dielektrik kayıp faktörü (ε''), AC iletkenlik (σ<sub>ac</sub>, S/cm) değerleri aşağıdaki denklemler (1-3) [17] kullanılarak hesaplanır.

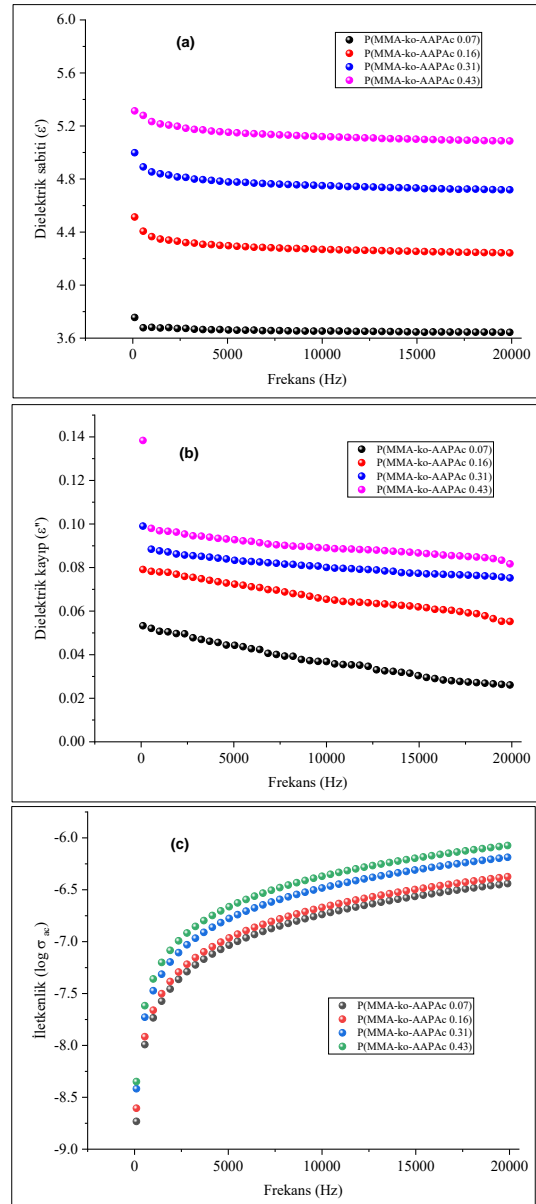
$$\epsilon' = C_p \frac{d}{AE\epsilon_0} \quad (1)$$

Burada "C<sub>p</sub>" kapasitans, "ε<sub>0</sub>" boşluğun dielektrik sabiti (ε<sub>0</sub> = 8.854 × 10<sup>-12</sup> F/m), "d" polimer örneğinin et kalınlığı ve "A" numunenin alanını ifade eder.

$$\epsilon'' = \epsilon' DF \quad (2)$$

$$\sigma = G_p \frac{d}{A} \quad (3)$$

Burada d et kalınlığı, G<sub>p</sub> konduktans ve A numunenin alanı (cm<sup>2</sup>). Dielektrik sabiti, malzemenin polarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Bir elektrik alanı altında malzemede kalıcı dipol oluşumundan kaynaklanan yönelim polarizasyonu ve moleküler polarizasyondan kaynaklanan elektronik ve iyonik polarizasyon, dielektrik sabitini belirleyen ana faktörlerdir. Kopolimerdeki antrasen birimlerinin artmasının dielektrik özellikler üzerindeki etkisini araştırmak için ε', ε'', σ<sub>ac</sub> değerleri Şekil 10'da karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir.



**Şekil 10.** Saf kopolimerlerin a) ε', b) ε'' ve c) δ<sub>ac</sub> değerlerinin frekansla değişim

Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri, artan frekansla azalmıştır [18]. Bunun nedeni, yönelim ve arayüz polarizasyonunun düşük frekans değerlerinde daha aktif olmasıdır. Dielektrik kayıp değerlerinde de benzer davranış gözlemlendi. Bu çalışmadaki en çarpıcı sonuç, kopolimerde antrasen ve konjuge kalkon grubu içeren AAPAc birimlerinin oranı arttıkça dielektrik özelliklerinin önemli ölçüde artmasıdır. 1 kHz'de 25 °C'de dielektrik sabiti P(MMA-ko-AAPAc 0.07) kopolimeri için 3.68 iken P(MMA-ko-AAPAc 0.43) kopolimeri için 5.21 idi. Bu artışın, AAPAc birimlerindeki kalkon ve antrasen gruplarının oluşturduğu π-konjugasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Polimerlerin dielektrik özellikleri, monomerin yapısındaki polar gruplar ve konjugasyon ile ilişkilidir [19]. Kopolimer serisinin dielektrik özellikleri Tablo 4'te özetlenmiştir.

**Tablo 4.** Kopolimer serisinin 1kHz ve 25 °C deki dielektrik özellikleri

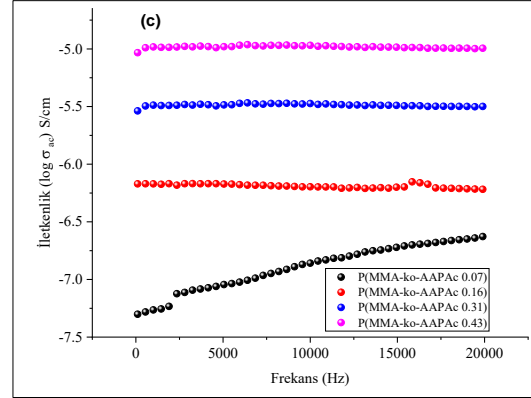
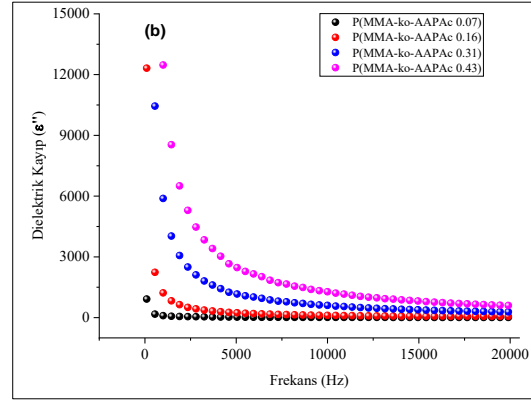
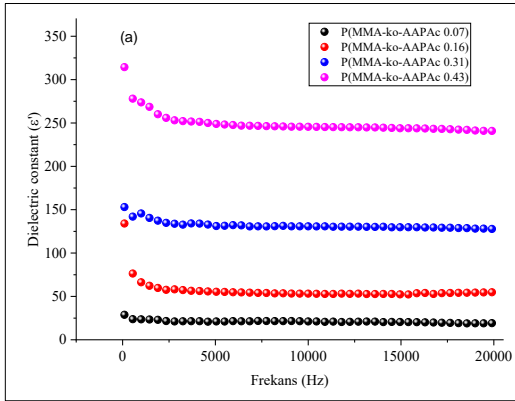
Kopolimer	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\sigma(S/cm)$
P(MMA-ko-AAPAc 0.07)	3.68	0.050	$2.39 \times 10^{-8}$
P(MMA-ko-AAPAc 0.16)	4.35	0.077	$2.83 \times 10^{-8}$
P(MMA-ko-AAPAc 0.31)	4.84	0.087	$4.36 \times 10^{-8}$
P(MMA-ko-AAPAc 0.43)	5.21	0.096	$5.66 \times 10^{-8}$

Saf kopolimerlerin ve kopolimer kompozitlerin dielektrik özellikleri, polar grubun yük dağılımının termal hareketi ile belirlenir. Dielektrik davranış, yönelme, iyonik ve elektronik polarizasyon nedeniyle oluşur. Antrasen birimleri içeren kopolimer serisinin elektriksel özelliklerine etkisini anlamak için % 4 nanografen içeren kompozitler hazırlanmıştır. Kompozitlerin dielektrik ölçümleri 100Hz-20 kHz frekans aralığında kaydedildi ve Şekil 11'de karşılaştırmalı olarak gösterildi. Şekil 11'de gösterildiği gibi, dielektrik sabiti %4 nanografen eklenmesiyle büyük ölçüde arttı. Bu davranış, elektrik alanı yönündeki dipollerin sayısındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Bu artışın nedeni, kopolimerin yan grubuna bağlı olan antrasen ve kalkon gruplarının nanografen ve  $\pi$  bağları ile daha kolay etkileşmesidir. Literatürdeki diğer çalışmalarda da benzer davranışlar rapor edilmiştir [20,21]. Kopolimer serisinin %4 grafen kompozitlerinin 25 °C ve 1 kHz'de dielektrik ve elektriksel özellikleri Tablo 5'te özetlenmiştir.

**Tablo 5.** Kopolimer serisinin %4 grafen kompozitlerinin 25 °C ve 1 kHz'de dielektrik ve elektriksel özellikleri

Kopolimer kompozit	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\sigma(S/cm)$
P(MMA-ko-AAPAc 0.07)	23.43	82.7	$5.44 \times 10^{-8}$
P(MMA-ko-AAPAc 0.16)	64.26	926.6	$6.70 \times 10^{-7}$
P(MMA-ko-AAPAc 0.31)	144.21	5131.8	$3.28 \times 10^{-6}$
P(MMA-ko-AAPAc 0.43)	273.28	9604.62	$1.04 \times 10^{-5}$

Kopolimer serisinde en yüksek dielektrik sabiti değeri, en çok AAPAc birimini içeren P(MMA-ko-AAPAc 0.43) kopolimeri olarak belirlenmiştir. Düşük grafen konsantrasyonunda dielektrik sabitindeki yüksek bir artış, P(MMA-ko-AAPAc)'nin fonksiyonel grupları (kalkon-antrasen) ile grafen partikülleri arasındaki indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol veya london-london fiziksel etkileşimlerinin olduğunu gösterir.

**Şekil 11.** P(AAPAc-ko-MMA)/grafen kompozitlerinin a)  $\epsilon'$ , b)  $\epsilon''$  ve c)  $\delta_{ac}$  değerlerinin frekansla değişim

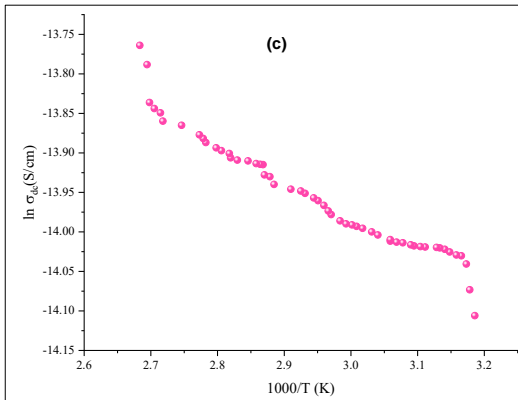
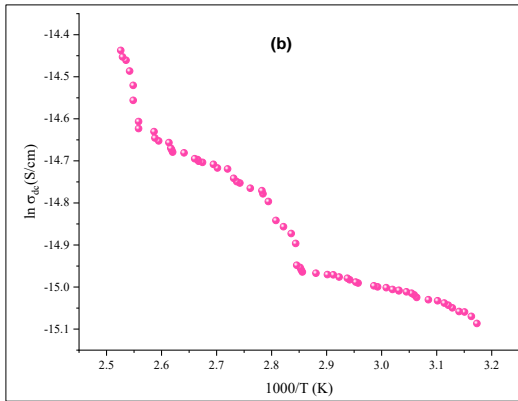
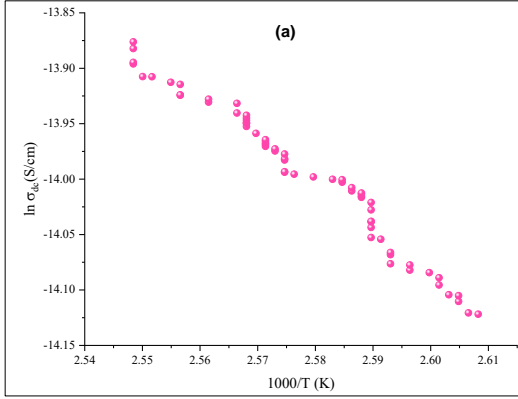
Kopolimer / grafen kompozitlerinin alternatif iletkenlik ( $\sigma_{ac}$ ) değerleri frekansa karşı ölçüldü. Elde edilen sonuçlara göre, sabit bir sıcaklıkta  $\sigma_{ac}$  artan frekansla arttığı belirlenmiştir. P(MMA-ko-AAPAc 0.43)  $\sigma_{ac}$  değeri, 1 kHz ve oda sıcaklığında  $5.66 \times 10^{-8}$  S/cm'den  $1.04 \times 10^{-5}$  S/cm'ye yükselmiştir. En çok AAPAc birimini içeren P(MMA-ko-AAPAc 0.43) kopolimer kompoziti için yüksek iletkenlik ( $\sigma_{ac}$ ) değeri, iyi arayüzey etkileşiminden ve kopolimer ile grafen arasındaki elektronik ve dipol polarizasyonundaki artıştan kaynaklanmış olabilir.

### 3.4. Kompozitlerin Elektriksel Özellikleri

Kompozitlerin yarı iletken özellikler gösterdiğini belirlemek için DC iletkenlik değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldü. Kompozitler oda sıcaklığından 100 °C'ye sabit bir ısıtma hızında kapalı fırında ısıtıldı. Ölçüm sırasında kompozitlere sabit voltaj (2V) uygulandı. Artan sıcaklıkla DC iletkenlik değerinin doğrusal artışı, hazırlanan kompozitlerin yarı iletken özelliklere sahip olduğunu önemli bir kanıttır [22]. Kopolimerler için optimum grafen içeriğini belirlemek için ön deneyler yapıldı. Bu deneylerde, kompozitler ağırlıkça % 1 ve % 2 grafen kullanılarak hazırlanmış ve DC iletkenlik ölçülmüştür. Ancak, hazırlanan bu oranlar için kompozitlerde beklenen yarı iletken özellikler oluşmadı. Bu nedenle tüm kopolimer kompozitlerde grafen içeriği ağırlıkça % 4 olarak seçilmiştir. Kompozitlerin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) aşağıdaki denklem (4) ile hesaplanır:

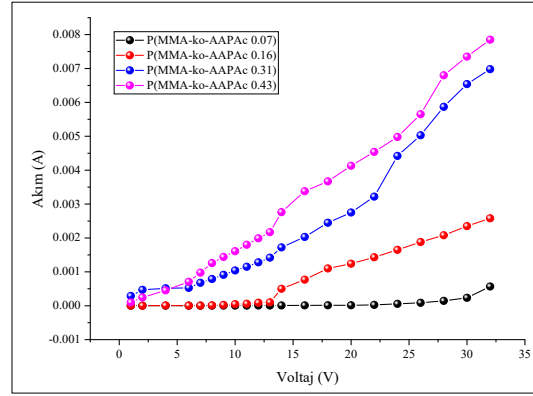
$$\sigma(w) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{k_B T}\right) \quad (4)$$

Bu denklemde, "Ea" ile sembolize edilen aktivasyon enerjisi, "kB" ile sembolize edilen Boltzmann sabiti, " $\sigma_0$ " ile sembolize edilen ön üstel faktör, "T" ile sembolize edilen mutlak sıcaklıktır. 1/T'ye karşı ln  $\sigma$  değerleri çizilerek elde edilen doğrunun eğimi aktivasyon enerjisi olarak alınır [23].



Şekil 12. %4 grafen içeren kopolimer kompozitlerinin a) P(MMA-ko-AAPAc 0.16), b) P(MMA-ko-AAPAc 0.31) ve c) P(MMA-ko-AAPAc 0.43) de iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 12'de görüldüğü gibi, kopolimer/grafen kompozitler için 1000/T'ye karşı iletkenlik verilmiştir. P(MMA-ko-AAPAc 0.16), P(MMA-ko-AAPAc 0.31) ve P(MMA-ko-AAPAc 0.43) aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 0.320, 0.077 ve 0.040 eV'dir.



Şekil 13. Grafen kompozitlerin oda sıcaklığındaki I (akım)-Voltaj (V) eğrileri

Grafen kompozitlerin oda sıcaklığındaki I (akım)-Voltaj (V) eğrileri Şekil 13'de gösterilmektedir. Sabit voltajda kopolimer kompozit sistemlerde AAPAc içeriği arttıkça akım önemli ölçüde artmıştır [24].

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada ilk olarak antrasen içeren hidroksi kalkon bileşiği ile yeni bir akrilat monomeri (AAPAc) sentezlendi. Bu monomer ile MMA monomeri kullanılarak serbest radikalik polimerizasyon yöntemine göre bir kopolimer serisi hazırlandı. Tüm yapılar FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimere kütlece %4 oranında grafen katkılanarak kompozitler hazırlandı. Bu kompozitlerin elektriksel özellikleri frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi: Sonuç olarak % 4 grafen ilavesi ile elektriksel özelliklerinde dikkat çekici bir artış gözlemlendi. Kopolimer/grafen kompozitlerinin aktivasyon enerji değerleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak DC iletkenliği ölçülerek belirlendi. Aktivasyon enerjisi değerleri P(MMA-ko-AAPAc 0.16), P(MMA-ko-AAPAc 0.31) ve P(MMA-ko-AAPAc 0.43) için sırasıyla 0.320, 0.077 ve 0.040 eV olarak hesaplandı. Bu sonuçlar Tablo 6'da özetlenmiştir.

Tablo 6. Kopolimer/4% grafen kompozitlerin Aktivasyon enerji değerleri

Kopolimer/grafen kompozit	Eğim	k	Ea (eV)
P(MMA-ko-AAPAc 0.16)	3.788	0.086	0.320
P(MMA-ko-AAPAc 0.31)	0.898	0.086	0.077
P(MMA-ko-AAPAc 0.43)	0.466	0.086	0.040

Aktivasyon enerjileri değerlendirildiğinde, grafen-antrasen konsantrasyonuna bağlı olarak birden fazla iletim mekanizması önerilebilir. Elektronik iletim, nispeten yüksek hareketlilik ve düşük Ea değeri ile tanımlanırken, iyonik iletim, yüksek Ea değerleri ve düşük hareketlilik ile karakterize edilir. Bu çalışmadaki Ea değerlerinin 0,8 eV'nin altında olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla elektronik iletim olarak kabul edilir [25].

#### KAYNAKLAR

- [1] Jones RN. The ultraviolet absorption spectra of anthracene derivatives. Chem Rev, 41:1947:353-71.



- [2] Dadvand A, Sun WH, Moiseev AG, Belanger-Gariepy F, Rosei F, Meng H, et al. 1,5-, 2,6- and 9,10-distyrylanthracenes as luminescent organic semiconductors. *J Mater Chem C*, 1: 2013:2817-25.
- [3] Zhao Y, Yan L, Murtaza I, Liang X, Meng H, Huang W. A thermally stable anthracene derivative for application in organic thin film transistors. *Org Electron*, 43: 2017:105-11.
- [4] Hisamatsu S, Masu H, Takahashi M, Kishikawa K, Kohmoto S. Pairwise packing of anthracene fluorophore: hydrogen-bonding-assisted dimer emission in solid state. *Cryst Growth Des*, 15: 2015:2291-302.
- [5] Song JY, Park SN, Lee SJ, Kim YK, Yoon SS. Novel fluorescent blue-emitting materials based on anthracene-fluorene hybrids with triphenylsilane group for organic light-emitting diodes. *Dyes Pigm*, 114: 2015:40-6.
- [6] Chen M, Zhao Y, Yan L, Yang S, Zhu Y, Murtaza I, et al. A unique blend of 2-fluorenyl-2-anthracene and 2-anthryl-2-anthracene showing white emission and high charge mobility. *Angew Chem Int Ed*, 56: 2017:722-7.
- [7] Krakovyak MG, Anufrieva EV, Lushchik VB, Shelekhov NS, Skorokhodov SS. 9-Anthryldiazomethane in the Synthesis of Anthracene-Containing Polymers. *J Macromol Sci: Part A-Chem*, 12: 1978:789-814.
- [8] Skorokho SS, Krakovyak MG, Anufrieva EV, Shelekhov NS. Investigation of chemical behavior of anthracene derivatives as monomers and reagents in synthesis of macromolecules containing anthracene groups. *J Polym Sci*, 42: 1973:1229-38.
- [9] Krakovyak MG, Anufrieva YV, Skorokho SS. Synthesis and copolymerization of anthracene-containing acrylic monomers. *Polym Sci USSR*, 14(5): 1972:1259-64.
- [10] Modzelewska A, Pettit C, Achanta G, Davidson NE, Huang P, Khan SR. Anticancer activities of novel chalcone and bis-chalcone derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14: 2006: 3491-95.
- [11] P. Dallas, V. Georgakilas, D. Niarchos, P. Komninou, T. Kehagias, D. Petridis. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Polymer/Magnetite Nanocomposites. *Nanotechnology*, 17: 2006: 2046-53.
- [12] Biryani F, Demirelli K. Copolymerization of Benzyl Methacrylate and a Methacrylate Bearing Benzophenoxy and Hydroxyl Side Groups: Monomer Reactivity Ratios, Thermal Studies and Dielectric Measurements. *Fibers and Polymers*, 18: 2017:1629-37.
- [13] Mano JF, Koniarova D, Reis RL. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *J Mat Sci: Mat in Med*, 14: 2003:127-35.
- [14] Gama NV, Silva R, Mohseni F, Davarpanah A, Amaral VS, Ferreira A, Barros-Timmons A. Enhancement of physical and reaction to fire properties of crude glycerol polyurethane foams filled with expanded graphite. *Polym Test*, 69: 2018:199-207.
- [15] Biryani F, Demirelli K. Characterization, thermal behavior, and electrical measurements of poly[4-(2-bromoisobutyryl methyl)styrene]. *Adv Polym Technol*, 37: 2017:1994-2012.
- [16] Zheng W, Wong SC. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. *Comp Sci Technol*, 63: 2003: 225-35.
- [17] Xiang H, Zheng Z, Guang-Xin C, Qifang L. Composite material with high dielectric constant and low dielectric loss obtained through grafting of cyano groups in imidazolium ionic liquids. *Chem Phys Lett*, 711: 2018:173-77.
- [18] Ningaraju S, Vinayakaprasanna NH, Gnana Prakash AP, Ravikumar HB. Free volume dependence on electrical properties of Poly (styrene co-acrylonitrile)/Nickel oxide polymer nanocomposites. *Chem Phys Lett*, 698: 2018:24-35.
- [19] Tahaa TA, Azabb AA. Thermal, optical, and dielectric investigations of PVC/La<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub> nanocomposites. *J Mol Str*, 1178: 2019:39-44.
- [20] Uyor UO, Popoola API, Popoola OM, Aigbodion VS. Enhanced dielectric performance and energy storage density of polymer/graphene nanocomposites prepared by dual fabrication. *J Thermoplast Comp Mat*, 2018:1-16.
- [21] Koran K. Structural, chemical and electrical characterization of organocyclotriphosphazene derivatives and their graphene-based composites. *J Mol Str*, 1179: 2019:224-32.
- [22] Sudha LK, Sukumar R, Uma Rao K. Evaluation of activation energy (E<sub>a</sub>) profiles of nanostructured alumina polycarbonate composite insulation materials. *Int J Mater Mech Manuf*, 2(1): 2014; p:1973-8198.
- [23] Rhoderick, E.H., Williams, R.H., 1988. *Metal-Semiconductor Contacts*, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, s45-50.
- [24] Pham H, Tran HN, Holland AS, Partridge JG. Temperature-Dependent Electrical Characteristics and Extraction of Richardson Constant from Graphitic-C/n-Type 6H-SiC Schottky Diodes. *J Elec Mat*, 48: 2019:2061-2066.
- [25] Jonscher AK. Electronic properties of amorphous dielectric films, *Thin Solid Films*, 1(3): 1967:213-234.